Série A, N° 2280
N° d'ordre :
3151

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN GUY

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU POLYMORPHISME DES ACIDES CINNAMIQUES ET DES CHALCONES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES..... *Président.*
L. DE BROGLIE ....
Mme RAMART-LUCAS ... } *Examinateurs.*
M. R. DELABY.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **GUY.**
Prénom : **Jean.**

Date de la soutenance : 5 juin 1948.
Numéro d'ordre : Série A, 2280. *N°* 3151.

GUY (Jean). — Contribution à l'étude du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones. — *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 60 p., 5 fig.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2280, N° 3151.

GUY (Jean). — Contribution à l'étude du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones. — *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 60 p., 5 fig.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2280, N° 3151.

GUY (Jean). — Contribution à l'étude du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones. — *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 60 p., 5 fig.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2280, N° 3151.

GUY (Jean). — Contribution à l'étude du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones. — *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 60 p , 5 fig.

Thèse Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2280, N° 3151.

Série A, n° 2280
N° d'ordre : 3151

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN GUY

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU POLYMORPHISME DES ACIDES CINNAMIQUES ET DES CHALCONES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES..... *Président.*
L. DE BROGLIE ....
Mme RAMART-LUCAS ... } *Examinateurs.*
M. R. DELABY.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

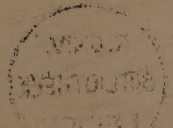
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
FOCH	† Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
JOB.....	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	† Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	† Physiologie végétale.
GARNIER.....	† Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	† Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
LAUGIER	† Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	† Technique aéronautique.
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes températures.
CHAZY.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT.....	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	† Théories chimiques.
VALIRON	† Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	† Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	† Botanique.
CABANNES	† Recherches physiques.
GRASSÉ.....	† Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	† Chimie.
WYART.....	Minéralogie.
TEISSIER.....	† Zoologie.
MANGENOT.....	† Biologie végétale.
P. AUGER.....	† Physique quantique et relativité.
MONNIER	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	† Géologie.
ROCARD.....	† Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	† Biologie animale (P.C.B.).
A. CHRÉTIEN.....	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH	Zoologie.
KASTLER	Physique.
CHATELET	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
BAUER.....	† Chimie-physique.
RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS.....	Physique.
MAX MORAND.....	Physique.
ARNULF.....	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....	Physique.
FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	† Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie Biologique.
LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
JANET.....	Mathématiques générales.
PETIT.....	† Biologie maritime.
QUENEY.....	† Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... .	Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B).
LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS....	Chimie-Physique.
THELLIER.....	Physique du Globe.
AUDUBERT.....	Electrochimie.
L'HÉRITIER.....	Génétique.

Secrétaire... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Monsieur le Doyen CABANNES

Hommage respectueux.



A Monsieur le Professeur DELABY

En témoignage de profonde gratitude.

A Monsieur LECOMTE

Directeur de recherches,

qui m'a suggéré le sujet de cette Thèse.

En expression de mes sentiments reconnaissants.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU POLYMORPHISME DES ACIDES CINNAMIQUES ET DES CHALCONES

Par Jean GUY

SOMMAIRE. — Certains composés organiques présentent de nombreuses variétés cristallines de plus ou moins grande stabilité, aisément transformables les unes dans les autres en général. Pour expliquer ce phénomène, on a le plus souvent recours à la théorie du polymorphisme physique : la pluralité des mailles cristallines pour un composé donné serait due à des empilements différents de molécules identiques. Quelques auteurs, cependant, préfèrent l'hypothèse du polymorphisme chimique qui suppose l'existence d'isoméries nouvelles, très labiles et de nature inconnue, pour rendre compte de l'ensemble des faits observés.

Dans ce travail, ce problème de structure est étudié dans les cas typiques de l'acide cinnamique et de la chalcone, composés tous deux très « polymorphes ». Pour le résoudre, il est fait successivement appel à la mécanique ondulatoire appliquée aux systèmes insaturés et à l'interprétation des résultats de diverses mesures physiques (spectres d'absorption infrarouges et de diffusion Raman en particulier).

Pour ces deux séries organiques, les principes de la mécanique quantique permettent de découvrir assez facilement les structures privilégiées planes ou quasi planes d'une molécule donnée, véritables formes tautomères en équilibre dans les états isotropes. Tandis que les spectres de certains cristaux (acides trans-cinnamiques α et β) sont pratiquement identiques, pour d'autres (acides cis-cinnamiques de P. F. 68°, 58° et 42°), les variations importantes des fréquences de vibration dénotent une modification de structure (existence exclusive dans le réseau d'une seule forme tautomère).

L'ensemble des expériences effectuées amène à conclure, d'une part au polymorphisme physique de l'acide trans-cinnamique (identité des molécules), d'autre part au polymorphisme chimique des acides cis-cinnamiques, avec équilibre en solution des diverses structures privilégiées prévisibles, l'une d'entre elles prédominant toutefois les autres très nettement.

INTRODUCTION

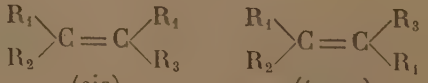
Depuis l'hypothèse du carbone tétraédrique de Le Bel et Van't Hoff, certaines règles classiques permettent en chimie organique de prévoir d'une manière générale le nombre d'isomères stéréochimiques possibles correspondant à une même formule développée. Ces règles reposent avant tout sur les deux principes fondamentaux suivants :

1. Principe de la liaison mobile. — Il y a libre rotation autour d'une simple liaison unissant deux atomes de carbone. Toutes les structures qui se déduisent les unes des autres par une rotation quelconque autour de l'axe joignant les deux atomes de carbone simplement liés représentent des formes non chimiquement isolables, en équilibre statistique les unes avec les autres. Suivant cette conception, il n'est possible de prévoir qu'un seul éthane, qu'un seul 1-2-dichloroéthane, etc.

2. Principe de la liaison éthylénique rigide. — La libre rotation n'existe plus autour de la droite joignant les deux atomes de carbone unis par une double liaison : les quatre atomes directement liés aux deux carbones éthyléniques sont dans un même plan avec ces derniers.

Cette hypothèse rend compte de l'existence de couples d'isomères correspondant aux deux formules :

C'est là l'isomérie éthylénique classique. Lorsque les deux atomes de carbone comportent chacun un substituant identique, les deux isomères considérés sont dénommés cis et trans d'après leur configuration.

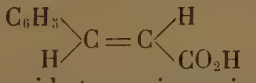


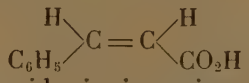
(cis) (trans)

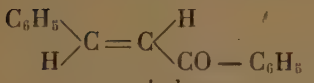
La chimie organique nous offre un grand nombre de couples d'isomères éthyléniques, ce qui donne une base solide au principe de la rigidité de la double liaison. Pour beaucoup d'autres corps, un seul des deux isomères prévisibles est connu, mais il est alors toujours possible de supposer que l'autre n'a pas encore été découvert, faute, par exemple, de méthodes de synthèse appropriées.

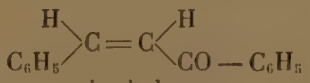
Par contre, il est moins facile d'expliquer pourquoi certaines séries particulières présentent pour chaque formule un nombre de variétés supérieur aux deux prévisibles. La validité du postulat de la double liaison rigide ne paraît cependant guère contestée et la multiplicité des variétés est attribuée le plus souvent à un autre phénomène, le polymorphisme.

L'acide cinnamique et la chalcone appartiennent tous deux à la série aromatique et possèdent tous deux une chaîne latérale comportant une double liaison en α du noyau phényle. Pour chacun de ces deux corps, la théorie classique laisse prévoir deux isomères cis et trans, et deux seulement, symbolisés par les formules :


acide trans-cinnamique


acide cis-cinnamique


trans-chalcone

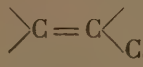

cis-chalcone

Or, actuellement, nous connaissons sept variétés cristallines d'acide cinnamique et six variétés de chalcone, différentes les unes des autres par leurs propriétés physiques, et dont les points de fusion sont les suivants :

Acide cinnamique : 32°, 42°, 58°, 68°, 80°, 133°, 133°.

Chalcone : 18°, 28°, 48°, 49°, 57°, 59°.

L'acide cinnamique et la chalcone ont une nette parenté de structure : l'oxhydrile carboxylique de l'acide cinnamique se trouve remplacé pour la chalcone par un noyau phényle. Gillet (29) les range dans une catégorie de corps particulièrement polymorphes possédant le groupement commun :



Nous nous sommes proposé d'étudier théoriquement et expérimentalement le polymorphisme des acides cinnamiques. Les problèmes relatifs à la chalcone ont été également abordés, précisément à cause de la parenté structurelle de ce dernier composé.

Ces corps paraîtront peut-être déjà bien complexes pour une claire interprétation de leurs propriétés physiques, mais ils restent malgré tout parmi les composés les plus simples des séries où se rencontrent « les isoméries surnuméraires ».

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE ET CLASSIFICATION DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Historique des acides cinnamiques.

Les sept variétés cristallines d'acide cinnamique actuellement connues peuvent se classer d'après leurs propriétés en trois groupes distincts :

1) *Groupe des acides trans*, comprenant les deux variétés α et β de l'acide cinnamique ordinaire, fondant toutes deux à 133°.

2) *Groupe des acides cis*, comprenant les quatre variétés :

Acide allocinnamique de P. F. 68°.

Acide isocinnamique de Liebermann de P. F. 58°.

Acide isocinnamique d'Erlenmeyer de P. F. 42°.

Acide cinnamique de Weygand, particulièrement instable, de P. F. 32°.

3) *L'acide cinnamique triclinique*, dont le P. F. est de 80° d'après Erlenmeyer junior, doit être rangé à part : il s'agit d'un acide double constitué par une molécule d'acide trans pour une molécule d'acide cis.

Cette classification se présente tout naturellement car, dans le premier groupe, les deux acides α et β se transforment aisément l'un dans l'autre. Pour les acides cis, il est de même relativement facile de passer d'une variété à une autre de ce même groupe, deux variétés différentes ne pouvant d'ailleurs coexister l'une en présence de l'autre, celle possédant le plus bas point de fusion se transformant alors intégralement et rapidement en la seconde variété. Par contre, le passage du premier au second groupe ou inversement est difficile et nécessite un certain apport d'énergie extérieure : la transformation trans → cis a lieu partiellement par irradiation ultraviolette (76, 77) et il faut porter à l'ébullition l'acide cis-cinnamique fondu pour revenir à la forme trans (50).

Ces constatations ont donc conduit la plupart des auteurs à admettre l'existence de deux individus chimiques cis et trans seulement, chacun d'eux présentant un certain polymorphisme. Le deuxième groupe correspond à la structure cis par suite de la formation de la coumarine à partir de l'acide nitro-2-allocinnamique (78).

Nous allons maintenant voir séparément l'historique de la découverte de chaque variété.

Acides trans-cinnamiques. — La découverte de cet acide remonte à Trommsdorf en 1780, qui signale sa présence dans l'essence de cannelle vieillie, ayant atteint par conséquent un certain degré d'oxydation. Le nom d'acide cinnamique lui est donné par Dumas et Péligot et l'existence de deux formes cristallines différentes est indiquée pour la première fois en 1885 par Lehmann (49). Cet auteur indique la transformation réversible d'une forme en l'autre et décrit succinctement divers moyens d'obtention de la variété la moins stable par solidification du produit fondu, cristallisation dans l'alcool, l'essence de térébenthine ou l'aniline. Une vingtaine d'années plus tard, Erlenmeyer jun. et Barkow (25) décrivent de nouveau ces deux variétés monocliniques qu'ils dénomment α et β ; ils font de plus, en collaboration avec Fock, une étude cristallographique de la question.

Acides cis-cinnamiques. — *Acide allocinnamique 68°.* — Cette variété, la plus stable du groupe des acides cis-cinnamiques, a été obtenue par Liebermann (51) postérieurement à la variété 58°, qui lui fut d'ailleurs ensuite impossible de préparer de nouveau pendant longtemps, ce phénomène étant vraisemblablement dû à la présence de germes de l'acide 68° dans son laboratoire.

Acide isocinnamique 58°. — Première variété connue des acides cis-cinnamiques, elle a été découverte par Liebermann (50) au cours de travaux sur la décomposition des alcaloïdes de la coca. Biilmann la retrouve en 1909 et indique les précautions nécessaires pour l'obtenir par cristallisation dans l'éther de pétrole (1, 2).

Acide isocinnamique 42°. — Il a été découvert en 1890 par Erlenmeyer sen. (23, 24) lors de la réduction de l'acide allobromocinnamique par le zinc et l'alcool. En 1901, Michael (59) observait un acide vraisemblablement identique, mais après une discussion avec Liebermann (52) ne le considérait plus comme ayant une existence propre. La certitude de celle-ci n'a été définitive qu'après de nombreux travaux ultérieurs dont les principaux sont dus à Biilmann, de Jong, Eisenlohr.

Acide cis-cinnamique 32°. — Cette variété, qui est la plus instable de toutes, n'est signalée en 1932 que dans un seul mémoire de Weygand et Baumgärtel (84), où sont indiquées les conditions de préparation. Elle se transforme avec une grande rapidité en acide 42°, des germes de cette autre variété prenant toujours naissance quelques minutes après la formation de la variété 32°, au sein même du produit formé.

Relations entre les 3 variétés 68°, 58°, 42° de l'acide cis-cinnamique. — L'acide 32°, particulièrement labile, étant mis à part, il est utile de considérer les principales méthodes de transformations réciproques des trois autres variétés. Celles-ci sont toutes trois décrites comme appartenant au système monoclinique prismatique, et il est possible de passer de l'une à l'autre, à condition de prendre certaines

précautions contre les germes cristallins extérieurs, analogues à celles couramment employées par les bactériologistes (2).

On peut classer de la manière suivante les diverses méthodes de transformation proposées :

1) par solidification du produit fondu avec ou sans ensemencement,

2) par cristallisation au sein d'un solvant avec ou sans ensemencement,

3) par précipitation à partir d'une solution aqueuse d'un sel,

4) par action de la pression.

La solidification du produit fondu a été étudiée très soigneusement par Biilmann (2). D'après cet auteur, par fusion de l'acide 68° et refroidissement brusque dans un mélange réfrigérant, on obtient le plus souvent l'acide 42° si les quantités mises en jeu sont suffisamment faibles (contenues par exemple dans des tubes capillaires), et de nouveau l'acide 68° pour des quantités plus importantes, vraisemblablement par suite de la plus grande probabilité d'apparition d'un germe 68°. La même expérience, effectuée avec le produit de fusion de l'acide 58°, peut également réussir à donner l'acide 42°, et ceci, semble-t-il, avec des quantités de substance un peu supérieures. Par ailleurs, par un ensemencement à une température convenable du produit fondu, on obtient en quelques secondes la variété désirée (1).

Les méthodes de cristallisation au sein d'un solvant conduisent à des résultats variables : d'après Biilmann (1, 2), avec une protection suffisante contre les germes cristallins extérieurs, la solution de l'un quelconque des trois acides cis dans l'éther de pétrole bouillant (P. E. 60°-70°) donnerait toujours par recristallisation lente (refroidissement dans un récipient calorifugé) l'acide 58° ; une transformation inverse (acide 58° → acide 68°) est aussi possible dans le même solvant, mais seulement en présence de germes. D'après Liebermann (54), la recristallisation aseptique dans l'éther de pétrole (P. E. 30°-40°) conduirait en général à l'acide 42°, quelle que soit la variété d'où l'on est parti. Enfin, si l'on amorce par une trace d'acide trans une solution saturée d'un acide cis-cinnamique quelconque, la cristallisation conduit à l'acide 42° (84), fait à rapprocher de la possibilité d'obtention de cristaux mixtes pour le système acide trans-acide cis 42° (21).

La précipitation des acides cis-cinnamiques à partir des solutions aqueuses de quelques-uns de leurs sels alcalins par acidification serait, d'après Liebermann et Trücksäss (53) une des meilleures méthodes de préparation de la variété 42°.

Le passage aux formes labiles serait favorisé par l'élévation de pression. A partir de l'acide 68°, elle permet d'obtenir tout d'abord l'acide 58°, puis, par une action plus énergique, l'acide 42° (21).

Nous devons mettre à part les travaux de Meyer et Pfaff (58), dont la principale originalité réside en une filtration sur verre fritté très fin pour se débarrasser des derniers germes cristallins. Par cette

méthode, le produit de fusion d'un acide cis-cinnamique quelconque, après filtration, donne par solidification l'acide 42°. Cette expérience a été confirmée par Eisenlohr et Metzner (21), mais ces derniers auteurs auraient eu des résultats différents en opérant de la même manière avec les acides dissous dans la ligroïne ou l'éther : dans ce cas, la cristallisation donne de nouveau la variété utilisée pour faire la solution.

Quant à la stabilité relative des trois variétés à la température ordinaire, il nous suffit d'indiquer que Biilmann (2) a conservé plusieurs mois la variété 42° sans altération dans un tube à essai fermé par de la ouate et Weygand (84) n'a jamais observé de transformation spontanée des acides 58° et 42° lorsqu'ils sont soigneusement préparés et conservés.

Acide cinnamique triclinique. — Cet acide a été rencontré au cours de travaux sur l'acide cis-cinnamique par Erlenmeyer qui le signale pour la première fois en 1906 (25, 26). Il appartient au système triclinique et son point de fusion est de 80°. Sa formation avait été accidentelle au cours de la préparation de l'acide cis-cinnamique 58° par la méthode d'Erlenmeyer sen. : réduction de l'acide β-allobromocinnamique par le zinc et l'alcool, mais les expériences ne furent malheureusement guère reproductibles. Toutefois, une description cristallographique complète de cette variété a été faite par Fock dans le deuxième mémoire d'Erlenmeyer sur la question.

Le problème de la composition de cet acide triclinique semble avoir été définitivement élucidé par de Jong en 1918 (9). Cet auteur avait en effet réussi à préparer un acide cinnamique double, constitué de parties égales d'isomère cis et d'isomère trans, fondant vers 90° après un certain ramollissement vers 56°, et appartenant au système triclinique. De Jong se doutait déjà de l'identité vraisemblable de son acide double et de l'acide triclinique d'Erlenmeyer et des mesures cristallographiques effectuées en 1929 (11) sur l'acide double ont confirmé cette manière de voir, les résultats coïncidant avec les mesures antérieures de Fock sur l'acide préparé par Erlenmeyer.

Historique des chalcones.

L'existence de plusieurs formes de la chalcone ordinaire n'a été reconnue qu'assez récemment et les travaux les plus importants sur ce polymorphisme sont dus à Weygand et ses collaborateurs. Cet auteur cherchait systématiquement à établir des relations de correspondance entre les diverses variétés des nombreux corps de la série chalconique. Comme critère de parenté, il se basait sur l'isomorphisme

qui permet dans les cas les plus favorables l'ensemencement réciproque les unes par les autres des variétés apparentées. C'est ainsi qu'il fut conduit à découvrir un certain nombre de formes cristallines de la chalcone, inconnues jusqu'alors.

Passons maintenant rapidement en revue ces diverses variétés.

1) *Chalcone 58°-59°*. — Cette variété s'obtiendrait spontanément à partir des vieilles préparations de chalcone, par un repos prolongé et se présenterait en cristaux étoilés (81).

2) *Chalcone 56°-57°*. — Variété métastable qui semble être le produit primaire de la réaction de préparation, elle s'obtient directement par cristallisation fractionnée du produit de synthèse. La préparation s'effectue par la condensation de Claisen : réaction entre l'aldéhyde benzoïque et l'acétophénone en présence d'éthylate de sodium ou de soude (61). La chalcone 57° est constituée de prismes clairs et allongés.

3) *Chalcone 49°*. — Découverte par Weygand, elle s'obtient par un refroidissement soigneux du produit fondu et est beaucoup moins stable que la variété voisine de P. F. 48°, se transformant assez rapidement en chalcone 59° (82). Eisenlohr et Metzner (24) ont précisé ses conditions d'obtention.

4) *Chalcone 48°*. — Celle-ci serait presque aussi stable que les formes 57° et 59° et se préparerait par ensemencement du produit fondu avec le 3-5-diphénylisoxazol (82).

5) *Chalcone 28°*. — Elle s'obtient le plus commodément par ensemencement du produit surfondu avec le dibenzoylméthane 78° (81, 48).

6) *Chalcone 18°*. — Elle s'obtient par ensemencement du produit surfondu avec le dibenzoylméthane 73°; la cristallisation est extraordinairement lente et la variété obtenue est la plus instable de toutes les variétés de chalcone. Le point de fusion a seulement pu être estimé par comparaison au microscope avec la fusion d'un cristal d'acétophénone placé à proximité (81).

Théories proposées pour expliquer le « polymorphisme » des acides cinnamiques et des chalcones.

Définitions de l'isomérie et du polymorphisme. — Des discussions nombreuses et délicates ont eu pour but de déterminer si le comportement des variétés cristallines des acides cinnamiques et des chalcones devait les faire considérer comme des isomères véritables ou seulement comme des modifications polymorphiques d'un nombre plus restreint d'individus chimiques. La nécessité de bien préciser la nature de l'isomérie et du polymorphisme s'impose en premier lieu pour de telles études, et malheureusement l'accord est loin d'être fait

sur l'origine théorique du dernier phénomène. Parmi les définitions les plus simples, nous citerons la suivante :

« Une substance étant obtenue sous des formes cristallines différentes, il y a polymorphisme si les divers cristaux sont formés de la même sorte de molécules et ne se distinguent que par les modes d'empilement. Existe-t-il, au contraire, quelque différence entre les molécules, c'est de l'isomérie. »

Est-il toutefois possible de faire une distinction aussi absolue? Nous savons que les forces mises en jeu lors de la cristallisation provoquent toujours une certaine déformation des molécules. Dès que deux mailles cristallines ne sont pas identiques, il est extrêmement peu probable que les molécules constituantes puissent l'être rigoureusement, ce qui, d'après la définition précédente, rendrait les cas de polymorphisme véritable impossibles ou extrêmement rares. Le polymorphisme semble donc plus complexe et d'autres hypothèses ont été proposées pour l'expliquer. La plupart de celles-ci ont été réunies par Schaum (72) qui distingue les possibilités suivantes :

1) *Polymorphisme physique.* — Les éléments constituant les divers réseaux cristallins sont identiques : ceci correspond à la définition déjà indiquée.

2) *Polymorphisme cryptochimique métamère.* — Suivant les idées de Bischoff et de Tammann, une différence dans l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres ne peut se concevoir sans une variation simultanée de leur structure interne. Le polymorphisme serait alors dû, en première approximation, à la différence des réseaux cristallins ; cependant, l'identité des éléments placés aux nœuds des réseaux n'est plus conservée, seule, leur grosseur reste la même. Le terme de cryptochimique a été proposé par Schaum pour marquer qu'il existe dans ce cas une véritable différence chimique, concernant la structure de la molécule, mais qu'il doit être difficile de prouver expérimentalement.

3) *Polymorphisme cryptochimique polymère.* — Cette conception est voisine de la précédente, mais les nœuds des réseaux sont occupés par des « dynades » (association d'un certain nombre de molécules) dont les grosseurs sont différentes pour chaque variété cristalline.

4) *Polymorphisme chimique.* — Le polymorphisme peut également provenir d'un équilibre chimique entre diverses formes moléculaires. Deux cas sont alors à séparer :

I) Suivant Smits, le produit de fusion d'une substance polymorphe est un système binaire comportant des molécules polymères ou tautomères en équilibre ; les variétés sont simplement des cristaux mixtes des composants isomères.

II) La substance à l'état amorphe est un système au moins binaire, comportant des molécules polymères ou tautomères en équilibre. Par contre, chaque variété cristalline est constituée par un type

unique de molécule ; au cours de la cristallisation, le déplacement progressif de l'équilibre dans la phase amorphe amène la totalité du composé considéré à la structure de la variété en cours de formation

Cette simple classification des hypothèses plausibles nous montre déjà qu'il doit être difficile de fixer des limites nettes à l'isomérie et au polymorphisme. Une transition entre les deux phénomènes est plus probable. C'est l'avis de Weygand (83) qui se pose la question de savoir si les frontières entre l'isomérie physique (polymorphisme) et l'isomérie chimique pourront jamais être définies exactement. Au cours de travaux dans la série de la chalcone, Dufraisse et Gillet (18) écrivent également : « Le polymorphisme doit souvent son apparition à une isomérie véritable, mais très labile. »

Nous terminerons par le point de vue de Timmermanns (80) encore plus formel. D'après cet auteur, si « le principe de la liaison mobile permet de concevoir pour un corps une infinité de formes tautomériques, certaines dans des conditions favorables ont une structure privilégiée d'où leur prédominance à l'état fluide et leur existence exclusive à l'état cristallin ». Même « les deux formes cis et trans des stéréoisomères éthyléniques jouiraient simplement d'une prépondérance numérique sur toutes les autres formes possibles ». Les conclusions de Timmermanns sont les suivantes : « Chaque réseau (cristallin) correspondra à une des structures possibles, existant dans le liquide à l'état d'équilibre statistique. Les formes polymorphes correspondraient à des variétés stéréochimiques nettement différentes de la même formule chimique. Le seul caractère qui les sépare des isomères proprement dits, c'est leur vitesse de transformation réciproque : les formes polymorphes seraient des stéréoisomères tautomériques. »

Détermination expérimentale de l'isomérie et du polymorphisme. — Les considérations précédentes laissent prévoir que nous allons rencontrer de grandes difficultés quand nous voudrons déterminer expérimentalement si les diverses variétés cristallines d'un corps sont des isomères ou des formes polymorphes. Même en admettant par exemple, la définition physique ou cryptochimique du polymorphisme, l'utilisation d'un critère sûr de discrimination est très difficile sinon impossible.

L'idée la plus naturelle consiste sans doute à étudier la substance à l'état fondu ou dissous. Dans le cas de polymorphisme, par suite de la destruction des réseaux seuls responsables des différences entre les variétés, les divers liquides obtenus devraient se montrer identiques quelle que soit la forme solide d'où l'on est parti. Cependant cette hypothèse ne doit pas être absolument rigoureuse, ainsi que les expériences d'Othmer (62) tendent à le prouver : pour expliquer les variations importantes observées au cours de la formation spontanée

de germes cristallins à partir d'un produit fondu, on est conduit à admettre que des agrégats lâches possédant quelques-uns des caractères anisotropiques des cristaux, survivent à la fusion et ne se détruisent peu à peu qu'avec l'élévation de température. Cette conception également admise par Tammann reçoit une certaine confirmation dans l'existence des raies de diffraction X des liquides. S'il en est ainsi, ces agrégats peuvent être susceptibles, lors de la cristallisation spontanée, d'orienter les molécules de telle façon que l'on obtienne plus facilement la variété initiale que toute autre. Faute de précautions spéciales, un polymorphisme pur peut alors être pris pour une isomérie très labile.

Ces difficultés ont conduit la plupart des auteurs à admettre plus ou moins explicitement des définitions expérimentales des deux phénomènes voisines de la suivante :

« Nous admettons qu'il y a polymorphisme quand, chacun des divers types de cristaux étant mis en solution sursaturée, on peut par simple amorçage obtenir *immédiatement* à partir de chacune de ces solutions la cristallisation du produit sous l'une quelconque de ses formes. Il y a au contraire isomérie quand, chaque sorte de cristaux étant mise en solution sursaturée, l'on ne peut obtenir immédiatement par simple amorçage que la forme ayant servi à préparer la solution » (18).

Nous avons ainsi des critères expérimentaux qui permettent sans doute de ranger les variétés cristallines en deux classes, mais il est important de souligner que celles-ci ne correspondent pas à l'isomérie et au polymorphisme d'une manière certaine. Ces remarques paraissent nécessaires avant l'examen des arguments en faveur des diverses théories proposées pour expliquer l'existence des formes multiples des acides cinnamiques et des chalcones.

Acides cinnamiques. — Les différents travaux traitant de la structure des acides cinnamiques peuvent se ranger en deux groupes suivant que les résultats obtenus amènent à conclure au polymorphisme ou à l'isomérie des variétés cristallines. Tandis qu'aucune théorie ne semble guère avoir été proposée pour expliquer l'existence des deux modifications α et β de l'acide trans-cinnamique, les auteurs se sont par contre beaucoup intéressés au problème des acides cis-cinnamiques, et nous allons maintenant examiner les diverses hypothèses formulées à leur sujet.

Arguments en faveur du polymorphisme. — La thèse du polymorphisme des acides cis-cinnamiques a été principalement soutenue par Liebermann, Biilmann, de Jong et Meyer.

Liebermann et Trücksäss (53) ont essayé de trancher la question par des expériences conduites sur les solutions aqueuses des sels

alcalins ou alcalino-terreux des trois acides cis-cinnamiques : en cas d'isomérie, on doit précipiter par acidification la variété cristalline d'où l'on est parti pour faire le sel, tandis que les diverses solutions doivent présenter un comportement identique s'il s'agit de polymorphisme. Les résultats obtenus par cette méthode ne sont malheureusement pas entièrement concordants. Les auteurs concluent toutefois au polymorphisme qu'ils considèrent comme plus vraisemblable, malgré certaines séries d'expériences sur les sels de calcium qui sembleraient favorables à l'hypothèse de l'isomérie.

L'opinion de Biilmann (1, 2) est avant tout basée sur la facile transformabilité des acides les uns dans les autres par simple ensemencement du produit fondu. Suivant lui, « le trimorphisme semble donner la clef de la question sans qu'il soit nécessaire de recourir à certaines spéculations sur de nouveaux modes d'isomérie, bien qu'un examen plus approfondi des relations entre les acides 68° et 58° apparaisse toutefois nécessaire. »

Pour de Jong (10, 12, 13, 14), le principal argument en faveur du polymorphisme résulte de la formation du même acide double triclinique (combinaison équimoléculaire d'acide cis et d'acide trans) à partir de l'un quelconque des acides cis (68°, 58° ou 42°) : les trois acides cis devraient donner avec l'acide trans trois acides doubles différents s'ils étaient réellement isomères.

Meyer et Pfaff (58) ont étudié particulièrement la cristallisation des liquides de fusion des trois variétés cis après filtration sur un Schott en verre fritté n° 5 qui retient tous les germes. Les liquides ainsi obtenus restent longtemps surfondus et l'introduction d'un germe provoque immédiatement la cristallisation de la variété correspondante ; par contre, la cristallisation spontanée donne toujours le seul acide 42°. Les auteurs concluent donc à l'identité des liquides de fusion et au polymorphisme des variétés cristallines.

Arguments en faveur de l'isomérie. — Certains phénomènes présentés par les acides cinnamiques seraient toutefois plus difficilement interprétables par un pur polymorphisme. Parmi les défenseurs de l'hypothèse d'une isomérie d'un type nouveau pour expliquer le comportement de ces acides, nous trouvons surtout Stobbe, Erlenmeyer jun. et Eisenlohr.

Dans une première étude du problème, Stobbe s'était tout d abord rallié aux vues de Biilmann favorables au polymorphisme, par suite de l'identité des spectres ultraviolets des solutions alcooliques et aqueuses des trois acides 68°, 58° ou 42°, mais certaines observations devaient l'amener à modifier son point de vue peu après (74). Quelques différences semblent en effet subsister entre les divers liquides de fusion des acides cis suivant leur origine. C'est ainsi que Stobbe et Reuss ont constaté que les produits de fusion des acides 42° et 58° ne

donneraient que les acides 42° ou 58° par solidification, tandis qu'en partant de l'acide 68° on obtiendrait d'une manière variable l'une quelconque des trois variétés. Des anomalies du même ordre avaient déjà été indiquées par Liebermann : la disparition de l'acide 68° à l'état fondu ne serait pas instantanée mais dépendrait du temps et de la température. Après des expériences de Meyer sur la solidification des acides cinnamiques en contradiction avec les siennes, Stobbe (75) chercha à éclaircir la question par une étude de la structure des acides cis-cinnamiques 68° et 42° en solution, à l'aide d'une méthode présentant une garantie totale contre la contamination par les germes cristallins extérieurs. La recristallisation conduit au résultat suivant : on retourne chaque fois à la variété cristalline d'où l'on est parti. Les acides 68° et 42° conserveraient donc leur individualité en solution (pour une température $< 35°$) et seraient par conséquent de véritables isomères chimiques.

Un premier travail d'Eisenlohr et Hass (20) nous apprend que les moments dipolaires des trois acides cis-cinnamiques 68°, 58° et 42° en solution benzénique sont tous égaux à $1{,}12.10^{-18}$ u. e. s., aux erreurs d'expérience près. Les poids moléculaires, estimés par ébullioscopie ou cryoscopie pour les acides 68° et 42° montrent que ces acides sont monomères dans les solvants oxygénés et dimères dans le benzène. Eisenlohr et Metzner (21) ont ensuite repris avec quelques modifications les travaux de Meyer et Pfaff sur la cristallisation des produits fondus filtrés sur verre fritté. Au lieu de laisser le liquide de fusion filtré se solidifier seul, il est recueilli : 1) dans un solvant pur (éther ou ligroïne) ; 2) dans une solution de l'une des variétés d'acide cis dans l'éther ou la ligroïne. A la cristallisation, on obtient toujours dans le premier cas l'acide 42° comme pour les expériences de Meyer et Pfaff, dans le second cas la variété ayant servi à préparer la solution. Il subsisterait donc à l'état dissous des variétés moléculaires différentes susceptibles de diriger la cristallisation dans un sens déterminé et les auteurs suggèrent, pour expliquer les phénomènes observés, l'existence à l'état fondu ou dissous de trois formes géométriques de l'acide cis-cinnamique, du type des « azimutisomères », une forme pouvant être favorisée plus qu'une autre par la nature du solvant, la température, etc.

Les travaux d'Erlenmeyer junior. — Signalons encore les nombreux mémoires d'Erlenmeyer junior, qui avait proposé une théorie très particulière, dite de la « lacune » pour expliquer les variétés cristallines multiples rencontrées dans certaines séries éthyléniques (27). Cet auteur essaya de prouver l'existence d'acide cinnamique optiquement actif par diverses expériences : dédoublement en passant par les sels de brucine; préparation à partir de l'acide phénylbromolactique actif; induction asymétrique. Cependant, certaines expériences déci-

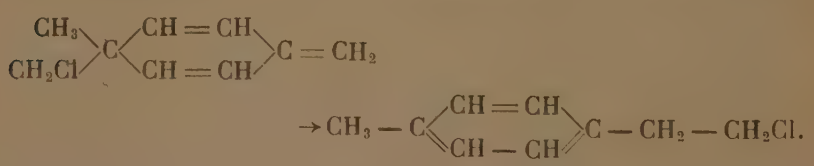
sives d'Erlenmeyer ont été reprises par différents auteurs qui les ont infirmées (19, 56), si bien que la théorie de la « lacune » ne semble pas devoir retenir plus longtemps l'attention aujourd'hui.

Une hypothèse plus récente due à Janetzsky (40) doit être rapprochée des idées d'Erlenmeyer. Selon lui, l'encombrement stérique existant entre les groupements phényle et carboxyle de l'acide cis-cinnamique permettrait de prévoir deux formes optiquement actives de pouvoir rotatoire presque nul et le nombre des isomères possibles serait encore multiplié par suite du découplage des électrons π de la double liaison èthylénique, avec création de véritables valences libres.

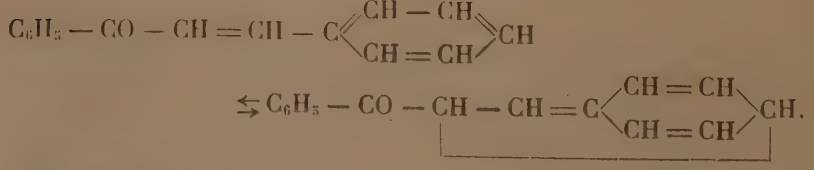
Chalcones. — Contrairement à l'acide cis-cinnamique, peu de théories ont été proposées pour expliquer le polymorphisme des chalcones.

Weygand (101) admet que, parmi les nombreuses formes de la chalcone, certaines possèdent la configuration trans et d'autres la configuration cis par rapport à la double liaison. Toutefois, Eisenlohr et Metzner (22) n'ont pas trouvé de différences entre les moments dipolaires des trois variétés de chalcone 49°, 57° et 59° (mesures en solution benzénique) permettant de distinguer deux séries cis et trans.

Dans un essai d'interprétation du polymorphisme de la chalcone, Gillet (29) conclut à la nature chimique (isomères transposables desmotropes) des pseudopolymorphismes du type de la chalcone, et à la structure quinoïde de l'un des desmotropes. Sa théorie s'étaye sur la facile transformabilité expérimentale de certains composés voisins. On a par exemple :



Un schéma de transformation analogue pourrait être imaginé pour la chalcone :



Une transposition analogue du groupe — CO — Ar serait aussi possible, ce qui multiplierait encore le nombre des isomères, mais

cette hypothèse ne paraît pas devoir être retenue, car les différentes formules ainsi écrites représentent en fait des schémas mésomères qui ne peuvent correspondre à des composés différents, ainsi qu'il sera montré au cours de notre étude théorique du problème.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DES ACIDES CINNAMIQUES ET DES CHALCONES

Nous avons déjà indiqué que les acides cinnamiques et les chalcones se rangent dans une série de composés polymorphes, essentiellement caractérisée par le groupement :

$$\rangle C = C \langle_{C_6H_4 - R}$$

Il semble donc que la conjugaison d'une double liaison avec un noyau aromatique soit particulièrement importante. Secondairement, pour l'acide cinnamique et la chalcone, la présence d'oxygène doit également attirer notre attention.

Examinons maintenant les moyens dont nous disposons pour tenter une étude théorique de la structure de telles molécules. L'efficacité des méthodes de la mécanique ondulatoire nous conduit tout naturellement à aborder la question à l'aide de la nouvelle chimie théorique. Cette branche relativement récente des applications de la mécanique ondulatoire résout d'ailleurs plus facilement les problèmes relatifs aux structures moléculaires que ceux concernant les réactions chimiques dont le caractère dynamique rend l'étude plus difficile. Cependant, les équations régissant les molécules les plus simples sont déjà tellement complexes que l'on ne peut espérer les résoudre rigoureusement. Les calculs ne peuvent être poursuivis qu'avec de nombreuses approximations dont l'incidence sur les résultats ne doit pas être perdue de vue. Le choix même de la méthode d'approximation à utiliser est très important et peut varier suivant la nature du problème envisagé. Pour l'acide cinnamique et la chalcone, la présence de nombreux électrons π nous incite à utiliser deux grands procédés d'approximation particulièrement indiqués : la méthode de la mésomérie et celle des orbitales moléculaires.

Nous ferons également appel à de nombreux renseignements d'ordre expérimental qui facilitent les calculs et complètent nos connaissances sur la structure moléculaire. Les données les plus

importantes concernent notamment les longueurs des liaisons de valence, les énergies de ces liaisons, les distances de Van der Waals entre atomes non chimiquement liés, la possibilité plus ou moins grande de formation de liaisons hydrogène, etc. Nous pouvons ainsi espérer qu'une synthèse bien conduite des résultats théoriques et expérimentaux nous permettra d'atteindre la meilleure solution des problèmes posés, dans l'état actuel de nos connaissances.

La position du problème en Mécanique Ondulatoire

Equation d'onde et équation de Schrödinger. — Toute molécule est un système complexe de corpuscules élémentaires, constitué par r noyaux et s électrons. Par suite de la quasi-séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires, pour des positions données des noyaux, la répartition des électrons d'un tel système dépend de son opérateur hamiltonien électronique H :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{i=1}^{s}\Delta_i + V.$$

m = masse de l'électron,
Δ_i = Laplacien des coordonnées du i^e électron,
$V = \sum_{\substack{i,i'\\ i<i'}} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{\substack{j,j'\\ j<j'}} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}}$,
Z_j = nombre atomique du j^e noyau,
$r_{ii'}$ = distance des électrons i et i',
$r_{jj'}$ = distance des noyaux j et j',
r_{ij} = distance de l'électron i au noyau j.

Les propriétés de la molécule dans son état fondamental seront prévisibles si l'on sait calculer la fonction propre de l'énergie ψ_0, solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_0 = E_0\psi_0.$$

(E_0 étant la plus petite valeur de la suite quantifiée des énergies E de la molécule).

La détermination de la meilleure approximation de ψ_0 est fondamentale car notre connaissance de la structure de la molécule isolée en dépend. Pour une configuration nucléaire donnée, l'énergie E_0 est égale à l'intégrale :

$$E_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau,$$

étendue à tout l'espace de configuration. E_0 se présente comme une fonction des distances internucléaires et il suffit de déterminer les valeurs de ces distances rendant E_0 minimum pour connaître la configuration nucléaire la plus stable.

La fonction ψ_0 est généralement appelée fonction d'onde de la molécule. Nous utiliserons aussi cette dénomination, mais en faisant toutefois remarquer qu'elle n'est pas très exacte car la véritable fonction d'onde relative à l'état fondamental est solution de l'équation d'onde :

$$H\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t},$$

et est en fait égale au produit de ψ_0 par le facteur dépendant du temps $e^{\frac{2\pi i}{h} E_0 t}$.

La méthode de variation. — L'équation de Schrödiger n'a pu être résolue rigoureusement que dans le cas très simple de l'atome d'hydrogène. Pour tous les autres problèmes, il faut avoir recours à des méthodes d'approximation, dont l'une des plus utiles est la méthode de variation (70), d'un emploi particulièrement facile pour la détermination de la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette méthode donne un critère pour choisir entre plusieurs fonctions normées χ, acceptables comme solutions approchées de la fonction d'onde de l'état fondamental : la meilleure sera celle rendant minimum l'intégrale :

$$W = \int \chi^* H \chi d\tau.$$

La méthode de variation s'utilise généralement en pratique de la manière suivante : on recherche tout d'abord une solution approchée de l'équation de Schrödinger dépendant d'un ou plusieurs paramètres. Les meilleures valeurs des paramètres sont ensuite déterminées par la condition de minimum. Par exemple, si nous avons su déterminer un certain nombre de fonctions $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k$, toutes acceptables *a priori* comme fonction d'onde approchée, nous pourrons découvrir une solution meilleure en étudiant les fonctionnelles normées $\mathcal{F}(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k; a_1, a_2, \ldots, a_k)$, dépendant de k paramètres au moins, et telles que $\mathcal{F}$ s'identifie successivement à $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k$ pour certaines valeurs de l'ensemble des paramètres a. Nous verrons plus loin que la méthode de la mésomérie et celle des orbitales moléculaires ne sont que des cas particuliers de la méthode de variation, définis par le choix des fonctions φ et la forme de la fonctionnelle $\mathcal{F}$.

Le champ self-consistent (4, 5). — Une autre simplification au cours de la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à utiliser,

parfois implicitement, l'approximation du champ self-consistent. On obtient ainsi une solution approchée de la fonction d'onde totale qui se présente sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques partielles : chaque électron considéré séparément est supposé se mouvoir dans le champ des noyaux auquel se superpose le champ self-consistent dû à la densité électronique telle qu'elle est définie par les fonctions d'onde des autres électrons.

Fonction d'onde de spin. Principe d'exclusion de Pauli. — Nous n'avons pas fait intervenir jusqu'à présent le spin de l'électron. En plus de ses trois coordonnées d'espace, tout électron est caractérisé par sa variable de spin qui ne peut prendre que les deux seules valeurs $+ 1/2$ ou $- 1/2$ suivant un axe donné à l'avance. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'opérateur hamiltonien de la mécanique ondulatoire non relativiste n'agit pas sur les variables de spin ; les interactions correspondantes sont en effet négligeables et permettent cette approximation. Il s'ensuit que la fonction d'onde totale se présente comme un produit de la fonction d'onde d'espace déjà étudiée par la fonction d'onde de spin, ou comme une somme de tels produits.

Nous savons enfin que les électrons obéissent au principe d'exclusion qui peut s'exprimer ainsi : la fonction d'onde électronique totale doit être antisymétrique (c'est-à-dire qu'elle doit changer de signe en restant par ailleurs identique à elle-même par permutation de 2 électrons). Si nous avons une fonction ψ, produit d'une solution de l'équation de Schrödinger par la fonction d'onde de spin, ne possédant pas la propriété d'être antisymétrique vis-à-vis de tous les électrons, pour satisfaire au principe d'exclusion, nous représenterons le système par la combinaison :

$$\sum_{P} (-1)^{p} P \psi.$$

P = opérateur de permutation,
$(-1)^{p} = \pm 1$ suivant que la permutation est paire ou impaire.

Avec l'approximation du champ self-consistent, la fonction d'onde totale ψ est le produit des diverses fonctions d'onde électroniques partielles. Chacune de celles-ci est également le produit d'une fonction d'espace par l'une des deux fonctions de spin possibles. Pour que la combinaison antisymétrique $\sum (-1)^{p} P \psi$ soit différente de zéro, chaque fonction d'espace ne peut être occupée par plus de deux électrons, et ceux-ci sont attachés aux deux fonctions de spin différentes (spins antiparallèles). Nous retrouvons là le principe d'exclusion sous sa forme la plus connue : deux électrons ne peuvent jamais exister dans le même état quantique ; l'un au moins des nombres quantiques les caractérisant doit être différent pour chacun d'eux.

Etude de la mésomérie (37).

Certaines difficultés se rencontrent en théorie de la valence, notamment au cours de l'étude des carbures aromatiques et polyéthyléniques comportant des doubles liaisons conjuguées. C'est ainsi qu'il n'est pas possible de fixer les positions des doubles liaisons du benzène et des autres carbures aromatiques. Ce comportement spécial est connu depuis longtemps et nous trouvons déjà pour tenter de l'expliquer l'hypothèse de l'oscillation des valences de Kékulé et celle de la valence partielle de Thiele. Nous indiquerons encore, parmi les autres particularités relatives à ces composés : 1° la difficulté d'hydrogénation des noyaux aromatiques ; 2° le fait que les niveaux énergétiques fondamentaux de ces molécules, connus à partir des données thermochimiques, sont toujours inférieurs aux niveaux calculés par additivité à partir des énergies de liaisons constituantes ; 3° de plus, les diagrammes de rayons X ont mis en évidence la variabilité importante des longueurs des simples et des doubles liaisons appartenant aux systèmes conjugués.

Dès que l'application de la nouvelle mécanique quantique à la chimie se montra possible, il était naturel d'essayer de résoudre les problèmes ainsi posés. La mésomérie, cas particulier de la méthode de variation, s'est montrée particulièrement fructueuse à ce point de vue. L'idée directrice de cette méthode est la suivante : on fait tout d'abord correspondre à chaque schéma de valence plausible une fonction de valence, acceptable *a priori* comme fonction d'onde de la molécule. La méthode de variation est ensuite utilisée en prenant comme fonctionnelle $\mathcal{F}$ une combinaison linéaire normée :

$$a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \ldots + a_k\varphi_k$$

des diverses fonctions de valence $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k$.

En général, il existe des intégrales d'échange non nulles du type $\int \varphi_i \mathrm{H} \varphi_j d\tau$ $(i \neq j)$ et la meilleure combinaison linéaire est telle que plusieurs coefficients a_i soient différents de zéro. La molécule ne peut plus être alors représentée par un schéma de valence unique : il faut considérer une superposition des divers schémas pour lesquels $a_i \neq 0$, en tenant également compte de leurs poids respectifs donnés par les $| a_i |^2$.

La forme de la fonctionnelle $\mathcal{F}$ (combinaison linéaire des fonctions de valence) est choisie pour des raisons de commodité de calcul. Les niveaux énergétiques réels sont alors donnés par une équation déterminante que l'on déduit facilement des matrices de l'opérateur hamiltonien H et de l'opérateur unité dans le système des φ_i.

Energies de résonance. — La différence toujours positive $R_i = W_i - E_0$ (E_0 représentant le véritable niveau énergétique de la molécule et $W_i = \int \varphi_i H \varphi_i d\tau$ étant l'énergie que posséderait la molécule si le schéma (i) la représentait correctement) est appelée « énergie de résonance » relative au schéma (i). La notion d'énergies de résonance est importante car celles-ci peuvent être calculées empiriquement : E_0 est en effet connu à partir des données thermochimiques et W_i se déduit des énergies des liaisons présentes dans le i^e schéma de valence. L'énergie de résonance particulière R, rapportée au schéma dont le niveau énergétique fictif est le plus bas, est prise le plus souvent comme inconnue au cours des calculs matriciels impliqués par la théorie.

Fonctions de valence. — La construction des fonctions de valence φ, relatives aux diverses formules susceptibles de représenter un composé donné, pose ce que l'on peut appeler le problème de la correspondance en théorie de la mésomérie. Pour le résoudre, on adopte en général des procédés empiriques grâce auxquels les fonctions de valence obtenues ont des formes analogues aux fonctions décrivant d'une manière satisfaisante les liaisons des molécules les plus simples.

Il est possible par exemple de partir de l'approximation proposée par Heitler et London pour la molécule d'hydrogène. On suppose tout d'abord déterminées à l'aide du champ self-consistent les fonctions d'onde des divers atomes isolés. Les électrons de valence sont alors répartis sur les orbitales atomiques les plus extérieures. Des fonctions de valence peuvent ensuite se déduire de ces premières données en effectuant des transformations du type « Heitler et London » sur les fonctions d'onde partielles relatives aux électrons de valence. Dans le cas des atomes polyvalents, le problème est toutefois assez complexe car il pose la question du choix des orbitales atomiques par l'intermédiaire desquelles s'effectue une liaison donnée. Dans ce cas, d'ailleurs le plus fréquent, une solution approchée due à Slater et à Pauling (65) constitue la théorie de l'hybridation des orbitales, particulièrement destinée à rendre compte de la valence dirigée des atomes. Cette théorie de l'hybridation peut être considérée comme un cas particulier de mésomérie entre les diverses façons possibles d'établir les liaisons ; elle introduit toutefois une certaine restriction quant à la variabilité des paramètres et ne permet pas d'obtenir la meilleure combinaison linéaire possible (33).

Les conditions de la mésomérie. — Trois conditions principales permettent de se faire une idée sur la possibilité ou l'impossibilité de

la mésomérie entre deux schémas de valence : ce sont la condition énergétique, la condition stérique et la condition magnétique.

Si φ_1 et φ_2 sont les deux fonctions de valence des deux schémas considérés, l'inhibition de la résonance résulte de la nullité ou de la petitesse extrême du terme énergétique :

$$w = a_1^* a_2 \int \varphi_1^* \mathrm{H} \varphi_2 d\tau.$$

Cette intégrale w sera voisine de zéro si les niveaux énergétiques :

$$\mathrm{W}_1 = \int \varphi_1^* \mathrm{H} \varphi_1 d\tau \qquad \text{et} \qquad \mathrm{W}_2 = \int \varphi_2^* \mathrm{H} \varphi_2 d\tau$$

correspondant aux deux schémas sont très éloignés, car l'un des deux paramètres a_1 ou a_2 sera alors presque nul. Cette remarque détermine la condition énergétique : nous pouvons négliger dans nos calculs les schémas de valence correspondant à un niveau énergétique trop élevé.

La condition stérique (34) nous apprend que la mésomérie n'a pratiquement pas lieu entre deux schémas de valence dont les minima d'énergie correspondent à des configurations nucléaires par trop différentes. Par exemple, il n'y a pas mésomérie en général entre la formule représentative d'une cétone et celle d'un énol, la configuration nucléaire se trouvant alors perturbée d'une manière importante par suite de la migration d'un proton. Le calcul montre que w doit être partout très voisin de zéro. Il s'ensuit deux configurations nucléaires stables séparées par un seuil de potentiel d'où une isomérie ou une tautomérie (suivant la hauteur du seuil de potentiel) entre deux composés définis, chacun d'eux étant correctement représenté par l'un des schémas de valence (85).

Il ne peut y avoir également mésomérie entre deux schémas pour lesquels le spin total n'est pas le même (nombre différent d'électrons appariés). La démonstration de cette proposition est immédiate car les fonctions de spin attachées aux deux schémas sont dans ce cas orthogonales. Cette condition est souvent appelée magnétique : elle exclut en effet la possibilité de résonance entre un état diamagnétique et un état paramagnétique.

Le calcul effectif des matrices et ses difficultés. — L'application de la théorie au calcul numérique effectif des énergies de résonance des molécules aromatiques et polyéthyléniques a été particulièrement étudiée par Pauling (67).

La difficulté principale réside dans la détermination des matrices $\| \mathrm{H}_{ij} \|$ et $\| d_{ij} \|$ de l'opérateur hamiltonien et de l'opérateur unité dans le système des fonctions de valence φ. Une fois ces matrices connues,

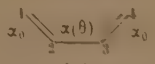
les niveaux énergétiques réels de la molécule sont les racines de l'équation séculaire :

$$| H_{ij} - E_k . d_{ij} | = 0.$$

Le niveau E_0 (plus petite racine) est ainsi connu avec la meilleure approximation possible. Les valeurs E_k sont ensuite de moins en moins sûres au fur et à mesure que l'indice k augmente.

Pour obtenir les matrices $|| H_{ij} ||$ et $|| d_{ij} ||$, Pauling admet que les diverses liaisons sont bien représentées par des fonctions du type « Heitler et London », obtenues à partir d'orbitales atomiques hybrides particulières et les orbitales utilisées pour la construction des fonctions représentatives des liaisons π sont simplement les orbitales atomiques p_z des divers atomes de carbone. A partir de cette hypothèse, en désignant par α l'intégrale d'échange négative des orbitales p_z de deux atomes voisins et en supposant de plus que ces orbitales sont pratiquement orthogonales, les termes H_{ij} et d_{ij} se déduisent des diagrammes de superposition des liaisons π à l'aide de quelques considérations géométriques.

Les hypothèses ainsi introduites soulèvent toutefois une assez sérieuse difficulté, car elles ne conduisent pas à des minima d'énergie pour les configurations coplanaires des polyènes conjugués. Pour ces composés cependant, la tendance vers la planéité en l'absence d'encombrement stérique ou de tensions de valence découle de considérations théoriques générales (35) et se vérifie bien expérimentalement. Pour le butadiène par exemple, si nous voulons étudier la variation de l'énergie avec la torsion θ de la liaison centrale, nous partirons des deux schémas de valence :



(1)

(2)

et les hypothèses précédentes conduisent à l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} (Q - E_k) + 2\alpha_0 - \frac{\alpha(\theta)}{2} & 1/2(Q - E_k) + \alpha_0 + \frac{\alpha(\theta)}{2} \\ 1/2(Q - E_k) + \alpha_0 + \frac{\alpha(\theta)}{2} & (Q - E_k) - \alpha_0 + \alpha(0) \end{vmatrix} = 0$$

dont les deux racines sont :

$$E_0 = Q - \sqrt{3\alpha_0^2 + [\alpha_0 - \alpha(\theta)]^2}, \qquad E_1 = Q + \sqrt{3\alpha_0^2 + [\alpha_0 - \alpha(\theta)]^2}$$

(Q = intégrale de Coulomb de la symbolique de Pauling).

Considérons maintenant la variation du niveau fondamental E_0 en fonction de la torsion θ. Dans le calcul précédent, le butadiène a été assimilé à un système relativement simple de quatre électrons π. Il

n'a pas été tenu compte de l'énergie concernant les liaisons σ ce qui revient à rapporter l'énergie moléculaire à une origine liée à la configuration nucléaire. Pour étudier notre déformation de torsion, E_0 doit être rapporté à une origine invariante et nous devons prendre :

$$E_0 = Q' + \sum \alpha_\sigma - \sqrt{3\alpha_0^2 + [\alpha_0 - \alpha(\theta)]^2}$$

où Q' est toujours l'intégrale de Coulomb, mais étendue cette fois à tous les électrons ; $\Sigma\alpha_\sigma$ représente la somme des énergies d'échange des divers électrons σ.

Le terme $\Sigma\alpha_\sigma$ est indépendant de θ par suite de la symétrie de révolution des liaisons σ autour de l'axe de la liaison. Il en est de même pour Q' mais la démonstration est alors moins immédiate. En négligeant les interactions entre atomes éloignés (celles-ci dépendent relativement peu de θ et ne doivent pas être considérées dans notre approximation qui ne tient systématiquement pas compte des effets stériques), les termes de Q' susceptibles de varier avec θ se réduisent à :

$$\sum_{\substack{i,i' \\ i<i'}} \int \frac{e^2}{r_{ii'}} u_i^2(1) u_2^2(2) u_3^2(3) u_4^2(4) u_1'^2(5) u_2'^2(6) u_3'^2(7) u_4'^2(8) d\tau.$$

$\binom{i}{i'} = 1, 2, 3, \ldots, 7, 8$; les orbitales u sont relatives au carbone 2, les orbitales u' au carbone 3).

La forme analytique des orbitales atomiques $(2p)$ $(2p_x) = x.e^{-cr}]$, où c est une constante et r la distance de l'électron au noyau nous permet de rapporter à des axes parallèles les orbitales atomiques hybrides utilisées au cours de la torsion, soit :

$$u_1 = 1/\sqrt{3}(2s) + \sqrt{2/3}(2p_x)$$
$$u_2 = 1/\sqrt{3}(2s) - 1/\sqrt{6}(2p_x) + 1/\sqrt{2}(2p_y)$$
$$u_3 = 1/\sqrt{3}(2s) - 1/\sqrt{6}(2p_x) - 1/\sqrt{2}(2p_y)$$
$$u_4 = (2p_z)$$
$$u_1' = 1/\sqrt{3}(2s') + \sqrt{2/3}(2p_x')$$
$$u_2' = 1/\sqrt{3}(2s') - 1/\sqrt{6}(2p_x') + 1/\sqrt{2}[(2p_y') \cos\theta - (2p_z') \sin\theta]$$
$$u_3' = 1/\sqrt{3}(2s') - 1/\sqrt{6}(2p_x') - 1/\sqrt{2}[(2p_y') \cos\theta - (2p_z') \sin\theta]$$
$$u_4' = (2p_z') \cos\theta + (2p_y') \sin\theta.$$

L'opérateur $e^2/r_{ii'}$ agit seulement sur les électrons i et i'. En intégrant sur toutes les autres variables et en délaissant les termes qui sont visiblement constants pour des raisons géométriques, la somme considérée se réduit à :

$$\int \frac{e^2}{r_{12}} [2u_2^2(1)u_2'^2(2) + 2u_2^2(1)u_3'^2(2) + 4u_2^2(1)u_4'^2(2) + u_4^2(1)u_4'^2(2)] d\tau.$$

Cette dernière expression est bien invariante vis-à-vis de θ : il suffit de passer des fonctions u aux fonctions s et p suivant les équations indiquées plus haut pour vérifier cette propriété (voir fig. 1). De nombreux termes se détruisent, d'autres sont nuls par raison de symétrie et il reste finalement :

$$\int \frac{e^2}{r_{12}} [p_y^2(1)p_y'^2(2)\cos^2\theta + p_y^2(1)p_z'^2(2)\sin^2\theta + p_z^2(1)p_z'^2(2)\cos^2\theta + p_z^2(1)p_y'^2(2)\sin^2\theta]d\tau$$
$$= \int \frac{e^2}{r_{12}} [p_y^2(1)p_y'^2(2) + p_z^2(1)p_z'^2(2)] . d\tau = \text{Constante}.$$

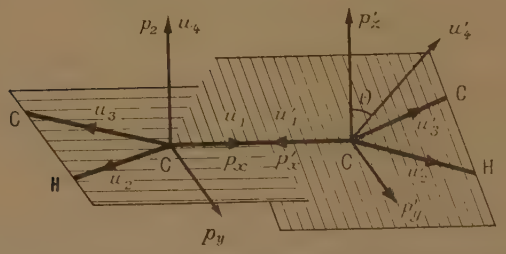


Fig. 1. — Représentation vectorielle des orbitales atomiques 2 et 3 du butadiène.

Par conséquent, E_0 varie avec θ comme $-\sqrt{3\alpha_0^2 + [\alpha_0 - \alpha(\theta)]^2}$. Or, pour les configurations coplanaires ($\theta = 0$ ou π), $\alpha(\theta)$ est égal à α_0, la valeur absolue du radical est minimum et il s'ensuit que E_0 passe par un maximum. D'une manière plus précise, $\alpha(\theta)$ variant de $\Delta\alpha$ pour une petite torsion $\Delta\theta$, nous pourrons écrire :

$$\Delta E_0 = \alpha_0\sqrt{3}\left[\sqrt{1 + \frac{(\Delta\alpha)^2}{3\alpha_0^2}} - 1\right] \# \frac{(\Delta\alpha)^2}{2\alpha_0\sqrt{3}} < 0$$

et les valeurs des premières dérivées de E_0 par rapport à θ sont :

$$\left(\frac{dE_0}{d\theta}\right)_0 = \left(\frac{d^2E_0}{d\theta^2}\right)_0 = \left(\frac{d^3E_0}{d\theta^3}\right)_0 = 0 \qquad \left(\frac{d^4E_0}{d\theta^4}\right)_0 = \frac{\sqrt{3}}{\alpha_0}\left(\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}\right)_0^2.$$

Nous avons donc là une contradiction avec l'expérience (36) car nous ne trouvons pas une plus grande stabilité pour la configuration plane du butadiène.

Considérons maintenant plus particulièrement le premier terme du déterminant séculaire. Il indique que l'énergie fictive attachée au schéma :

est $W = Q + 2\alpha_0 - \alpha(\theta)/2$.

W, qui ne devrait pas varier au cours de la torsion de la liaison centrale (ce schéma sous-entend une libre rotation autour du trait de valence joignant les carbones 2 et 3), dépend de θ et devient minimum lorsque les deux moitiés de la molécule sont perpendiculaires ($\theta = \pi/2$ ou $3\pi/2$). Cette anomalie résulte du choix des fonctions de valence. Dans le calcul proposé par Pauling, la deuxième liaison existant entre les deux atomes de carbone est supposée convenablement représentée par une fonction du type « Heitler et London », obtenue à partir des orbitales atomiques ($2p_z$). La répartition de l'électron π le long des trois liaisons coplanaires de chaque carbone, telle qu'on la déduit de cette hypothèse, est responsable de l'interaction variable avec θ existant entre les carbones 2 et 3 du butadiène pour le schéma « non excité ». Il n'est cependant pas impossible d'imaginer d'autres représentations : il nous suffira de rappeler par exemple que le premier modèle proposé par Pauling pour la double liaison éthylénique (65) conservait la libre rotation autour des simples liaisons adjacentes (1). Il nous semble donc nécessaire d'apporter quelques corrections à la fonction de valence éthylénique, afin de rendre nulle pour un schéma donné l'interaction des électrons π le long d'une simple liaison.

Les remarques précédentes sont également susceptibles d'expliquer dans une certaine mesure les valeurs diverses proposées pour α_0, suivant que l'on déduit cette intégrale d'une comparaison entre les résultats de la méthode de Pauling et les énergies de résonance empiriques connues à partir des données thermochimiques ($\alpha_0 = -1{,}5$ eV) ou qu'on la calcule à partir de la fréquence de torsion de l'éthylène ($\alpha_0 = -0{,}72$ eV) (32, 71).

La méthode des orbitales moléculaires.

Pour étudier les composés organiques insaturés comportant des doubles liaisons conjuguées, on utilise beaucoup également la méthode des orbitales moléculaires. Dans cette méthode, qui a été principalement développée par Hund, Hückel, Mulliken et Lennard-Jones, on obtient comme dans le cas du champ self-consistent une solution approchée de la fonction d'onde constituée par un produit de fonctions mono-

(1) Ce modèle utilise les orbitales hybrides « tétraédriques », comme dans le cas des composés saturés. Il n'apporte donc aucun changement quant à la rotation autour des simples liaisons. On a surtout à lui reprocher de ne pas faire de distinction entre les électrons de première et de seconde espèce.

électroniques partielles. Seulement, au lieu d'opérer progressivement par itération, on applique la méthode de variation séparément à chacune des orbitales moléculaires monoélectroniques en supposant celles ci suffisamment bien représentées par des combinaisons linéaires des diverses orbitales atomiques de valence $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{2n}$ (On se borne ici encore et toujours pour les mêmes raisons de commodité de calcul à la forme linéaire de la fonctionnelle $\mathcal{F}$).

Utilisation de la méthode. — Pour la première orbitale, on prend comme meilleure approximation la combinaison :

$$a_1^1\varphi_1 + a_2^1\varphi_2 + \ldots + a_{2n}^1\varphi_{2n}$$

satisfaisant aux conditions de normalisation et d'énergie minimum. L'orbitale ainsi trouvée peut être occupée par deux électrons à spins antiparallèles. Pour les deux électrons suivants, on recherche une combinaison linéaire semblable :

$$a_1^{(2)}\varphi_1 + a_2^{(2)}\varphi_2 + \ldots + a_{2n}^{(2)}\varphi_{2n}$$

satisfaisant aux mêmes conditions mais devant être de plus orthogonale à la première solution, et ainsi de suite. Du point de vue mathématique, on est ainsi conduit à une équation séculaire de degré $2n$ pour un système comportant $2n$ électrons.

L'application de ces calculs conduit à distinguer pour les composés insaturés deux sortes d'électrons, et c'est là un des résultats les plus importants de la méthode :

1) des électrons dits de première espèce ou électrons σ, dont chaque paire est nettement localisée au voisinage des deux atomes qu'elle relie ; chaque électron σ possède la symétrie de révolution autour de la valence qui lui correspond ;

2) des électrons dits de seconde espèce ou électrons π, très délocalisés, répartis sur l'ensemble du domaine où se situent les doubles liaisons conjuguées. Ces électrons ne possèdent aucune symétrie de révolution autour des axes de valence ; le plan de la molécule est pour eux un véritable plan nodal (nullité de la densité de probabilité de présence) et leurs fonctions d'onde sont constituées par des combinaisons des seules orbitales de valence ($2p_z$) (les axes des z étant dirigés perpendiculairement au plan de la molécule).

Comme dans le cas de la mésomérie, les électrons σ constituent une véritable infrastructure pour laquelle la notion usuelle de valence se trouve conservée. Les fonctions d'onde de ces électrons peuvent d'ailleurs être négligées le plus souvent, leur omission entraînant

simplement dans les résultats une translation globale des niveaux énergétiques attachés aux divers électrons.

Suivant le but poursuivi, deux étapes se présentent au cours des calculs numériques :

1) S'il s'agit seulement de déterminer l'énergie relative de résonance ou les distances internucléaires de la molécule dans son état fondamental, il n'est guère utile de tenir compte des interactions existant entres les divers électrons π. Le problème se ramène à la résolution de l'équation séculaire :

$$| H'_{ij} - E'_k . d'_{ij} | = 0$$

où $|| H'_{ij} ||$ et $|| d'_{ij} ||$ sont les matrices de l'opérateur H' (opérateur hamiltonien monoélectronique de la théorie du champ self-consistent) et de l'opérateur unité dans le système des fonctions φ_i (φ_i = fonction représentative de l'orbitale $(2p_z)$ attachée au i^e atome de carbone). On fait de plus en premier lieu les approximations suivantes :

$$H'_{ij} = \int \varphi_i H' \varphi_j d\tau = \begin{cases} Q \text{ (intégrale de Coulomb) pour } i = j, \\ \beta \text{ (intégrale fondamentale d'échange), pour } i \text{ et } j \text{ différents mais relatifs à des atomes de carbone voisins,} \\ 0 \text{ dans tous les autres cas où } i \neq j. \end{cases}$$

$$d'_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = \begin{cases} 1 \text{ pour } i = j, \\ 0 \text{ pour } i \neq j. \end{cases}$$

Pour un système de $2n$ électrons π, on obtient ainsi $2n$ solutions pour les niveaux électroniques E'_k. A l'état fondamental, les $2n$ électrons π occupent par paires les n premiers niveaux E'_k de moindre énergie. Ceci permet de déterminer par sommation l'énergie totale E_0 de la molécule, puis l'énergie de résonance R en comparant E_0 au niveau qui aurait été trouvé en supposant les doubles liaisons parfaitement localisées.

La méthode ne conserve pas pour les électrons π la notion de valence entière non partageable. Une fois connues les valeurs numériques des E'_k, les divers coefficients a se déterminent facilement. On peut ensuite définir pour chaque couple d'atomes voisins, ainsi que l'a fait Coulson (6, 7) un ordre fractionnaire de liaison π, donné par l'expression :

$$p = \sum_i a_r^i . a_s^i$$

(les indices r et s correspondant à des atomes de carbone voisins).

L'ordre fractionnaire p est naturellement relié à la distance internucléaire correspondante. Cette dernière se déduit graphiquement de p avec une erreur en général de l'ordre de 0,01 Å, ainsi que le montre la comparaison avec les diagrammes expérimentaux de rayons X.

2) Pour la détermination exacte des niveaux énergétiques de la molécule les uns par rapport aux autres (ce problème se pose notamment au cours du calcul des transitions spectrales possibles), les interactions entre les divers électrons π ne peuvent être négligées. Il faut alors, compte tenu des fonctions de spin, antisymétriser la fonction d'onde totale et effectuer un calcul de perturbation du premier ordre. Cette seconde étape du calcul donne des résultats très satisfaisants et a été notamment effectuée dans le cas du benzène et du biphényle (30, 55, 60).

La condition de planéité. — Contrairement au calcul matriciel particulier discuté au cours de l'étude de la mésomérie, la méthode des orbitales moléculaires ne conduit à aucun paradoxe en ce qui concerne la question de la planéité des systèmes conjugués, mais il est assez curieux de noter que l'allure des courbes représentant les divers niveaux électroniques en fonction des torsions de valence est fort différente de celle que l'on est habitué à considérer. Dans une chaîne ouverte, au cours de la torsion d'une valence, la variation du niveau énergétique fondamental E_0 est due en première approximation à la variation de l'intégrale d'échange β concernant cette liaison. Etant donné la forme analytique des orbitales $(2p)$ $(2p_z) = \varepsilon . e^{-cr}$, il est facile de voir que, si nous négligeons l'interaction des électrons π

$$\beta(\theta) = \beta_0 \cos \theta$$

(θ = angle de torsion avec $\theta = 0$ ou π à la planéité ; $\beta_0 < 0$).

Dans l'énergie E_0 du niveau fondamental, $\beta(\theta)$ apparaît sous la forme d'un terme $p\beta(\theta)$ où p est l'ordre fractionnaire de liaison π, compris entre 0 et 1, tel que le définit Coulson pour la molécule plane. Il s'ensuit que l'on a bien un minimum d'énergie pour $\theta = 0$, mais par contre le maximum de E_0 n'a pas lieu comme on s'y attendrait pour $\theta = \pi/2$ mais bien pour $\theta = \pi$.

L'étude de l'éthylène à titre d'exemple facilitera notre discussion. Pour ce composé, chacun des deux électrons π peut occuper l'une des deux orbitales :

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 + \varphi_2)$$
$$\psi_2 = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 - \varphi_2).$$

(φ_1 et φ_2 = orbitales atomiques $(2p_z)$ relatives aux deux atomes de carbone).

Il s'ensuit que nous avons trois niveaux énergétiques caractérisés par le tableau :

Niveau énergétique	p (1)	E	Dégénérescence de spin	Fonction d'onde simplifiée
(1)	+ 1	$Q+2$	état singulet	$\psi_1(1)\ \psi_1(2)$
(2)	− 1	$Q-2$	état singulet	$\psi_2(1)\ \psi_2(2)$
(3)	0	Q	état triplet	$\psi_1(1)\ \psi_2(2)$

(1) Pour $\theta = 0$, le paramètre p est toujours > 0 pour le niveau fondamental. Les valeurs négatives de p correspondent à des états pour lesquels les électrons répulsifs (« anti-bonding electrons ») ont un effet énergétique supérieur à celui des électrons attractifs (« bonding electrons »).

et représentés par les courbes de la figure 2*a*.

Pour $0 = \pi/2$, les trois niveaux sont dégénérés à l'approximation utilisée. Dans la deuxième étape du calcul, le fait de tenir compte des interactions des électrons π ne peut lever la dégénérescence existant

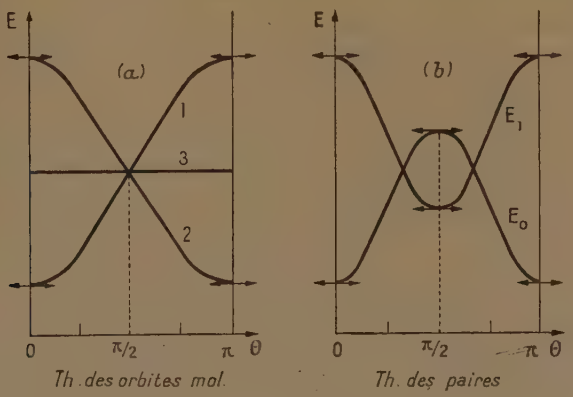


Fig. 2.

entre les niveaux (1) et (2), par raison de symétrie. Le calcul complet ne change donc rien quant à l'intersection des niveaux (1) et (2) pour $0 = \pi/2$.

La théorie des groupes (1) montre de plus, toujours dans le cadre

(1) Pour l'application de la théorie des groupes et l'établissement des représentations irréductibles, voir notamment (28).

de la théorie des orbitales moléculaires, que ψ_1 et ψ_2 restent les deux seules orbitales monoélectroniques possibles : même au moment de la dégénérescence de ψ_1 et ψ_2, aucune recombinaison linéaire de ces deux fonctions d'onde n'est donc à considérer pour satisfaire aux conditions de symétrie de la molécule.

La théorie des orbitales moléculaires conduit ainsi à représenter les premiers niveaux énergétiques des molécules en fonction des torsions de valence par des courbes du même type que celles de la figure 2*a* nettement différentes de celles données par la théorie des paires (fig. 2*b*) plus généralement admises par les auteurs.

L'encombrement stérique et l'inhibition de la mésomérie.

L'existence d'une structure coplanaire est parfois rendue complètement impossible pour certains systèmes conjugués, par suite d'un encombrement stérique plus ou moins important. Il s'ensuit des torsions de valence et des déformations d'angles valentiels (exemple des dérivés substitués en *o* et *o'* du biphényle) qui provoquent d'importantes modifications de l'état électronique. L'étude théorique de ce problème, que nous avons développée dans un autre mémoire (35), conduit aux conclusions suivantes :

Les changements de structure dus aux répulsions stériques s'effectuent principalement par des torsions de certaines valences. Un éloignement suffisant des groupements encombrants (de l'ordre de la somme des rayons de Van der Waals), s'obtient en général grâce aux seules torsions de valence car l'énergie ainsi mise en jeu est bien moindre que celle qui correspondrait aux déformations d'angles valentiels, nécessaires pour arriver au même résultat.

Si les variations des angles valentiels sont complètement négligées en première approximation, on peut distinguer trois types d'encombrement stérique suivant la valeur de l'angle de torsion θ provoqué par la répulsion des groupements encombrants :

1° Pour une torsion faible (θ voisin de zéro, molécule quasi plane), dans un intervalle dont la limite supérieure θ_1, difficile à préciser, doit vraisemblablement se situer avant $\pi/8$, la mésomérie sera pratiquement inchangée. Les coefficients des fonctions de valence resteront les mêmes et l'énergie de résonance R ne sera que très faiblement diminuée. Dans ce cas, les premières bandes d'absorption ultraviolette restent très voisines de celles d'un composé analogue plan.

2° Pour une torsion θ plus importante, comprise dans un intervalle $\theta_1 - \theta_2$ (avec θ_2 se situant vraisemblablement entre $\pi/4$ et $3\pi/8$), l'effet de mésomérie diminue très rapidement. L'énergie de résonance

devient pratiquement nulle au voisinage de θ_2 et il y a un déplacement des premières bandes d'absorption ultraviolette, se traduisant par un effet hypsochrome.

3° Si la torsion 0 est supérieure à 0_2, dans le large intervalle $0_2 - \pi/2$, la mésomérie est complètement inhibée et les deux moitiés de la molécule situées de part et d'autre de la valence subissant la torsion se comportent comme séparées du point de vue optique.

La liaison hydrogène.

L'acide cinnamique et la chalcone possèdent tous deux dans leur molécule un atome d'oxygène appartenant à un carbonyle, particulièrement apte à former des liaisons hydrogène avec des protons reliés par covalence à des atomes suffisamment électronégatifs. La liaison hydrogène, qui joue un rôle important dans de nombreux composés organiques, présente les principaux caractères suivants :

Elle est essentiellement ionique et de force relativement faible (une réaction du type $XH + Y \rightarrow XHY$ met en jeu une énergie de l'ordre de 5 Kcal./mol.). Elle ne se forme en général qu'entre les atomes les plus électronégatifs, tels F, O, N et Cl et l'hydrogène constitue alors une sorte de pont habituellement dissymétrique entre les deux atomes impliqués dans la liaison. L'existence des liaisons hydrogène peut se déduire :

1° *des études spectroscopiques :* modification des bandes d'absorption infrarouge spécifiques des groupements OH, NH, etc., suivant que ceux-ci sont libres ou qu'ils interviennent dans la formation de fortes liaisons hydrogène ;

2° *de la détermination des structures cristallines*, à partir des diagrammes de rayons X ;

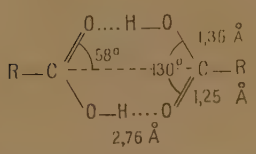
3° *de l'analyse de diverses autres données physico-chimiques :* la liaison hydrogène produit une élévation des points de fusion et d'ébullition par rapport à ceux que l'on pourrait déduire de la comparaison des homologues ne présentant pas la liaison hydrogène ; des constantes diélectriques anormalement élevées (cas de l'eau et de l'ammoniac) sont attribuées à une polymérisation continue par formation de liaisons hydrogène.

Cas des acides carboxyliques. — L'un des corps étudiés (acide cinnamique) possédant une fonction carboxyle, il est intéressant de noter les résultats déjà obtenus avec les acides carboxyliques.

Pour ceux-ci, les liaisons hydrogène sont plus fortes (énergie mise en jeu de l'ordre de 7 à 8 Kcal. par liaison et par molécule), permet-

tant l'édification de molécules doubles stables sur le type des dimères de l'acide formique et de l'acide acétique dont les structures ont été obtenues par diffraction des électrons (41, 69).

La distance de chaque atome d'hydrogène au plus proche des deux atomes d'oxygène adjacents est voisine de 1,075 Å (valeur calculée pour l'acide acétique à partir des spectres infrarouges de l'acide acétique ordinaire et de l'acide acétique lourd CH_3-COOD (38)).



C'est ainsi que l'acide benzoïque et les autres acides carboxyliques dont l'acide cinnamique (20) s'associent en molécules doubles en solution dans certains solvants (benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc.). Dans les solvants oxygénés, tels l'acétone, l'éther, etc., pour des concentrations pas trop fortes, ces acides existent sous forme monomère, les molécules simples étant stabilisées par formation de liaisons hydrogène avec le solvant.

Cas du carbone. — L'atome de carbone n'est pas ordinairement suffisamment électro-négatif pour permettre la formation de liaisons hydrogène du type C — H ... X. Cependant, les charges effectives portées par les divers atomes peuvent varier suivant les dispositions des charges électriques dans les diverses formules mésomères contribuant à l'état normal de la molécule.

En tenant compte de la règle suivante proposée par Pauling : « La force d'une liaison hydrogène non symétrique A — H ... B augmente en même temps que s'accroît la charge positive résultante portée par A et la charge négative portée par B », nous voyons que dans certaines molécules particulières, l'atome de carbone pourra appartenir à une liaison hydrogène. Ceci, à condition qu'une ou plusieurs formules dans lesquelles ce carbone porte une charge positive contribuent d'une manière suffisamment importante à l'état normal de la molécule.

L'acide cyanhydrique, par exemple, réalise effectivement ces conditions. D'après le moment dipolaire du groupe CN, le schéma de valence $R-C^+::N^-:$ a une importance considérable dans les cyanures. L'électronégativité de l'atome de carbone se trouve de ce fait suffisamment augmentée pour permettre la liaison hydrogène et l'acide cyanhydrique se polymérise en molécules du type (68) :

$$H-C\equiv N \ldots H-C\equiv N \ldots H-C\equiv N.$$

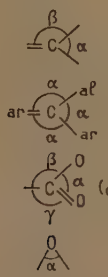
La preuve a également été apportée de liaisons faibles utilisant l'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure halogéné : chloroforme et substances analogues avec les éthers et les glycols.

Discussion des structures possibles des acides cinnamiques et des chalcones.

D'après les études précédentes, les diverses molécules d'acide cinnamique et de chalcone doivent tendre à être complètement planes. Des encombrements stériques ont toutefois lieu pour certaines des structures prévisibles que nous avons représentées sur les figures 3 et 4. Pour construire ces schémas moléculaires pour lesquels les distances internucléaires figurées sont proportionnelles aux distances réelles, nous avons utilisé les valeurs suivantes (estimées d'après (7) (41) (79)) :

Liaison	Distance en Å	Liaison	Distance en Å
C—H	1,08	C=O (cétonique)	1,20
C_{ar}—C_{ar}	1,39	C=O (carboxyle)	1,25
C—C (compris entre 2 systèmes conjugués).	1,44	C—O (carboxyle)	1,36
C=C (compris entre 2 systèmes conjugués).	1,37	O—H (carboxyle)	1,075

Nous avons pris par ailleurs comme valeurs angulaires les plus convenables :



$\alpha \neq \beta \neq 120°$

$\alpha = 120°$

$\alpha \neq 130° \ \beta \neq 110° \ \gamma \neq 120°$

$\alpha \neq 110°$

Nous pouvons ainsi concevoir deux structures privilégiées pour chacun des isomères cis et trans, mais tandis que rien ne vient guère gêner la coplanéité des composés trans, il apparaît que les composés cis ne peuvent exister sans des torsions plus ou moins importantes des liens valentiels de la chaîne aliphatique. Certaines des sphères d'action des atomes les plus encombrants ont été reproduites sur les figures, afin de préciser quelque peu l'ordre de grandeur de l'encombrement stérique.

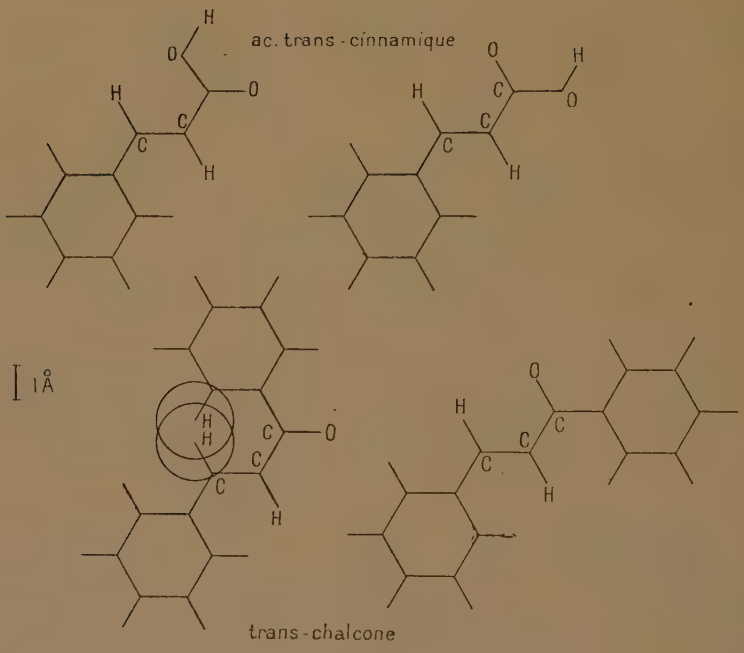

ac. trans - cinnamique
1Å
trans - chalcone

Fig. 3.

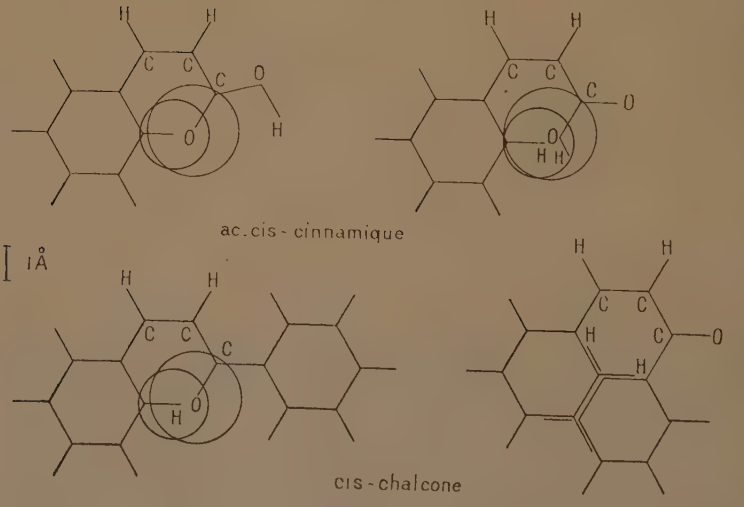

ac. cis - cinnamique
1Å
cis - chalcone

Fig. 4.

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet et planéité relative des acides cinnamiques. — Il est très instructif de comparer les maxima des premières bandes d'absorption des spectres ultraviolets des acides cis et trans-cinnamiques. Ceux-ci ont été notamment étudiés par Smakula et Wassermann (73) pour des solutions dans différents solvants. Nous nous intéresserons particulièrement aux résultats obtenus dans l'hexane (ce solvant n'apportant pas de perturbation notable à la structure de la molécule étudiée) qui sont reproduits dans le tableau suivant :

Bande d'absorption	Fréquence du maximum ($\nu \times 10^{-12}$)	
	Acide trans	Acide cis
I	1 080	1 080
II	1 400	1 380
III	1 470	1 540

Nous voyons que les maxima des deux premières bandes d'absorption ont lieu pour des fréquences très voisines sinon égales; ceci nous indique, d'après notre théorie, que les angles de torsion de valence de l'isomère cis sont inférieurs aux angles limites θ_1 à partir desquels a lieu un déplacement notable des maxima d'absorption. Les intensités d'absorption relatives aux maxima des deux premières bandes sont par ailleurs environ moitié moindre pour l'isomère cis que pour l'isomère trans : ceci ne doit pas nous surprendre car les intensités d'absorption dépendent des coefficients d'absorption d'Einstein (70) :

$$B_{n\to m} = 8\pi^3/3h^2 \left\{ (\mu_{x_{mn}})^2 + (\mu_{y_{mn}})^2 + (\mu_{z_{mn}})^2 \right\}$$

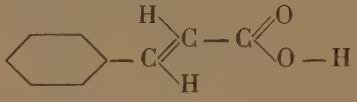
(transition de l'état n à l'état m)

où $\mu_{x_{mn}} = \int \psi_m \mu_x \psi_n \, d\tau$ est le terme d'indice (mn) de la matrice de l'opérateur μ_x correspondant à la composante suivant l'axe des x du moment électrique de la molécule. Pour deux isomères cis et trans du type $R - CH = CH - R'$, la somme $(\mu_{x_{mn}})^2 + (\mu_{y_{mn}})^2 + (\mu_{z_{mn}})^2$ doit être nettement différente, surtout lorsque les polarités des radicaux R et R' sont assez importantes.

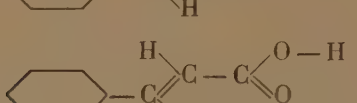
Pour l'acide cinnamique, le calcul montre que les distances de Van der Waals sont respectées si les trois liaisons valentielles de la chaîne aliphatique subissent chacune une torsion de 17° environ : la distance des deux atomes encombrants O et H est alors de 2,6 Å,

somme des rayons de Van der Waals de l'hydrogène (1,2 Å) et de l'oxygène (1,4 Å). En fait, les torsions existant dans la molécule réelle doivent être encore plus faibles : en plus des légères déformations d'angles valentiels qui existent simultanément, il faudrait encore tenir compte du fait que la courbe d'interaction stérique est très aplatie au voisinage de son minimum. L'acide cis-cinnamique doit donc être représenté à l'état monomère par une structure quasi plane dans laquelle la chaîne aliphatique devient légèrement gauche, chacune de ses valences subissant une torsion que l'on peut raisonnablement estimer comme un peu supérieure à $\pi/16$.

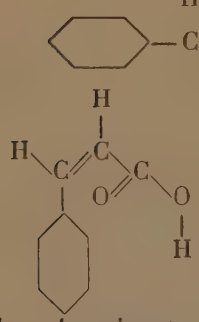
Structures dimères privilégiées des acides cinnamiques. — Nous pouvons ainsi concevoir deux structures privilégiées monomères pour l'acide trans-cinnamique et quatre pour l'acide cis que nous représenterons par les formules :

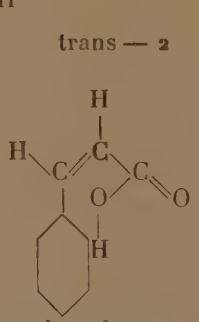


trans — 1



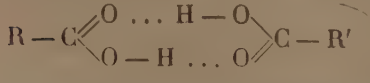
trans — 2



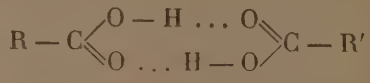


Cis { d_1 ou l_1, suivant que le carboxyle est au-dessus ou au-dessous du plan du noyau benzénique. } { d_2 ou l_2, suivant que le carboxyle est au-dessus ou au-dessous du plan du noyau benzénique. }

A l'état cristallin et dans les solvants non oxygénés, les acides existent à l'état dimère. Si nous remarquons de plus qu'il est impossible de distinguer entre deux structures ne différant que par la position des hydrogènes du pont carboxylique (1) :



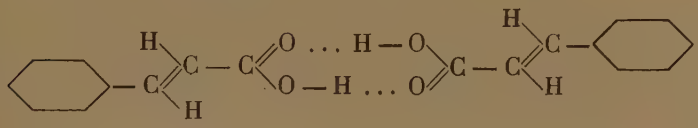
et



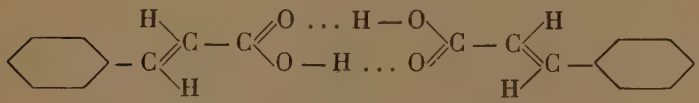
(1) A la température ordinaire, le double saut simultané des deux hydrogènes permettant de passer de l'une à l'autre des deux structures

et qu'en l'absence de séparation spontanée de cristaux énanthiomorphes, toute molécule asymétrique existant dans un cristal doit être obligatoirement accompagnée de son « image », le nombre des structures dimères privilégiées est égal à deux pour l'acide trans-cinnamique, à quatre pour l'acide cis-cinnamique, et à deux pour les complexes moléculaires mixtes (cis + trans).

Acide trans-cinnamique :



(structure trans par rapport au pont carboxylique).



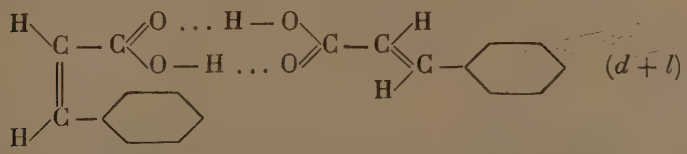
(structure cis par rapport au pont carboxylique).

Acide cis-cinnamique : De la même façon, par dimérisation, nous trouvons les quatre seules combinaisons possibles suivantes :

trans par rapport au pont carboxylique	$d_1d_1 + l_1l_1$	(équivalent à $d_2d_2 + l_2l_2$)
	d_1l_1	(équivalent à d_2l_2)
cis par rapport au pont carboxylique	$d_1d_2 + l_1l_2$	
	d_1l_2	(équivalent à d_2l_1)

(deux combinaisons ne différant que par une permutation des indices 1 et 2 doivent être considérées comme identiques car cela correspond à la migration des hydrogènes à l'intérieur du pont carboxylique).

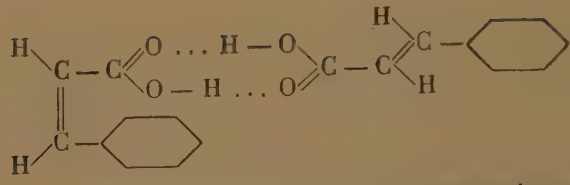
Acide mixte (cis + trans) : deux combinaisons possibles :



$(d + l)$

(structure cis par rapport au pont carboxylique).

envisagées est rendu possible par l'agitation thermique. Aux très basses températures, lorsque les molécules sont « figées », le même état macroscopique de la maille cristalline peut être réalisé de nombreuses façons différentes, ce qui permet de calculer certaines entropies résiduelles expérimentalement observées (66).



$(d + l)$

(structure trans par rapport au pont carboxylique).

Dans le tableau suivant, nous avons rapproché pour chaque groupe chimique (trans, cis et mixte) le nombre expérimental de formes cristallines connues et le nombre théorique de structures privilégiées possibles :

Acide	Nombre théorique de structures privilégiées possibles	Nombre de formes cristallines actuellement connues
Trans. . . .	2	2
Cis.	4	4
Mixte . . .	2	1

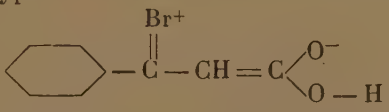
Cette comparaison est intéressante car il ne paraît pas impossible que chaque forme cristalline corresponde précisément à l'une des structures dimères privilégiées. De toute façon, nous pouvons prévoir pour ces diverses structures les propriétés suivantes :

1) *Tautomérie en solution.* — A l'intérieur de chaque groupe chimique, la tautomérie entre les diverses structures dimères doit être complète dans les solvants qui ne provoquent pas la rupture du pont carboxylique : le seuil de potentiel à franchir pour passer d'une structure à l'autre est relativement faible (7 Kcal./mol. au plus) alors que l'isomérie véritable nécessite un seuil d'une hauteur de 20 Kcal./mol. environ à la température ordinaire.

2) *Analogies spectrales.* — Pour chacune des structures envisagées, les spectres de rotation pure (infrarouge lointain et Raman de basse fréquence) seront certainement différents par suite de l'inégalité des moments d'inertie des dimères. Par contre, les spectres de vibration paraissent devoir être plus voisins : en plus de légers déplacements de certaines fréquences, des variations d'intensité seront surtout à prévoir pour les bandes d'absorption infrarouge et les raies Raman par suite des différences de symétrie. Quant aux transitions électroniques dans le proche ultraviolet (dues aux électrons π), elles n'intéressent qu'une molécule et doivent rester sensi-

blement les mêmes pour les deux acides trans d'une part et pour les quatre acides cis d'autre part.

3) *Modifications moléculaires susceptibles de supprimer le polymorphisme.* — Le « polymorphisme cinnamique » doit être très sensible à la plupart des modifications de la molécule. L'adjonction de groupements provoquant une augmentation des torsions de valence (comme les substituants en ortho ou sur les carbones éthyléniques) a pour effet général de modifier complètement les structures privilégiées et oblige à reprendre dans son ensemble l'étude du problème. Les substituants peuvent encore agir par leur nature propre. Dans l'acide β-bromocinnamique par exemple, par suite de l'importance des formules du type :



les deux liaisons adjacentes au carbone substitué voient diminuer leur caractère de double liaison, d'où une moindre tendance à la coplanéité de la molécule considérée dans son ensemble.

4° *Combinaisons avec les bases organiques optiquement actives.* — A l'état cristallisé, les sels résultant de l'union d'un acide ($R - CO_2H$) et d'une base azotée (B) constituent un réseau dont les nœuds sont occupés par les anions $[R - CO_2]^-$ et les cations $[BH]^+$. Tandis qu'il n'existe qu'un seul anion pour l'acide trans-cinnamique, nous en avons deux, l'un image de l'autre (*d* et *l*), pour l'acide cis. L'existence de deux cis-cinnamates d'une base optiquement active, telle la brucine, est donc théoriquement possible, et cette remarque doit être rapprochée de certains résultats expérimentaux d'Erlenmeyer junior. Dans cette hypothèse, l'isolement d'un acide cis optiquement actif ne pourrait être toutefois réalisé car la racémisation extrêmement facile s'effectuerait très certainement dès la libération de l'acide.

Chalcones. — Nous avons également pour les chalcones plusieurs structures privilégiées planes ou quasi planes possibles qui doivent jouer un rôle important dans le polymorphisme de ce composé. La mésomérie entre les nombreuses formules possibles reste certainement intense pour toutes les variétés cristallines qui sont franchement colorées en jaune par forte absorption dans la région indigo. Le nombre des variétés connues ne peut toutefois pas s'expliquer en faisant correspondre un seul type de molécule à chaque variété : il doit plus vraisemblablement y avoir ici formation de cristaux mixtes impliquant plusieurs types de structures privilégiées, de véritables associations moléculaires pouvant d'ailleurs être facilitées dans le cristal par la charge négative importante de l'oxygène cétonique.

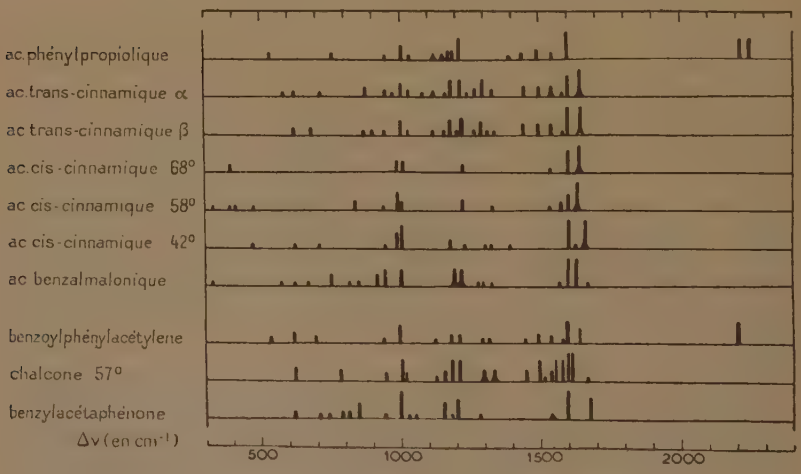
TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ACIDES CINNAMIQUES ET DES CHALCONES

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

Notre travail expérimental a principalement consisté en l'étude comparative des spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge des trois dérivés acétylénique, éthylénique et saturé homologues de chacune des deux séries, cinnamique et chalconique.

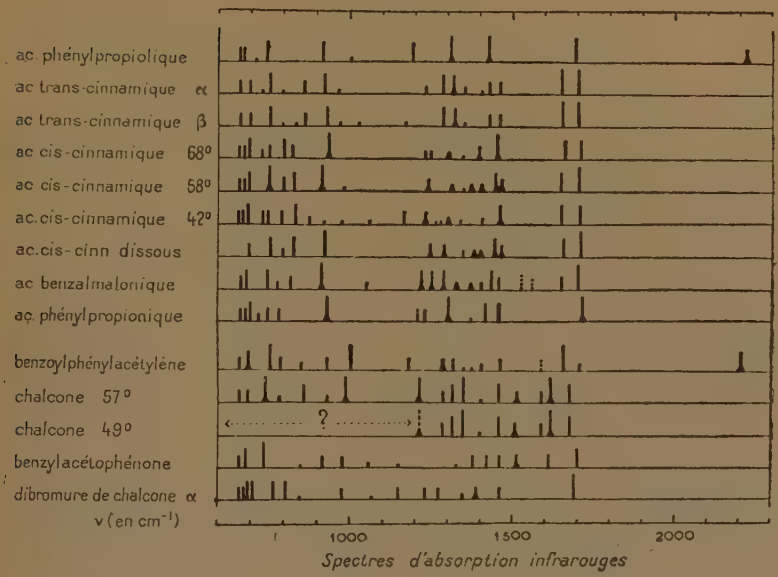
Tableau I



Spectres de diffusion Raman

Nous avons choisi des méthodes spécialement appropriées aux solides, puisque les différences moléculaires éventuelles que nous désirions déceler existent essentiellement à l'état cristallin. Les appareils de mesure et les techniques employées se trouvent décrits dans un autre mémoire (36) qui comporte en outre les valeurs exactes des fréquences d'absorption et de diffusion, ainsi que les méthodes

TABLEAU II



Spectres d'absorption infrarouges

d'obtention et de purification des divers composés et de leurs variétés cristallines. Les tableaux I et II permettent de comparer facilement les diverses fréquences en vue de la discussion et la figure 5 reproduit à titre d'exemple les courbes d'absorption infrarouge des trois variétés cristallines de l'acide cis-cinnamique entre 10 et 14 μ, pour bien préciser les différences considérables d'absorption existant dans certaines régions du spectre.

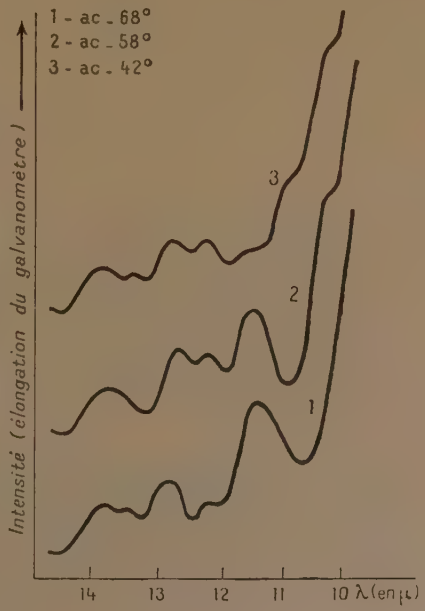


Fig. 5.

Susceptibilités magnétiques.

Les susceptibilités magnétiques des acides cinnamiques, de l'acide benzalmalonique et de la chalcone « 57° » ont été mesurées (64) en utilisant la méthode habituelle décrite par Pacault (63). La précision des mesures est de 1 o/o.

Tandis que la plupart des composés organiques obéissent à 2 o/o près à la loi d'additivité, nous avons constaté que les deux variétés α et β de l'acide trans-cinnamique ainsi que les acides cis-cinnamiques 68° et 58° s'en écartent uniformément de 9 o/o environ. L'acide cis 42° ne paraît pas présenter d'anomalie mais la mesure de cette dernière susceptibilité magnétique est particulièrement difficile, la pulvérisation et le tassage nécessaires à la mesure entraînant trop facilement la transformation de cette forme labile : deux mesures concordantes nous ont néanmoins donné la valeur $-83{,}2.10^{-6}$ pour la susceptibilité moléculaire de l'acide 42°, dont le P. F. avait été vérifié avant la mesure. Après la mesure, la vérification du P. F. nous a malheureusement donné une valeur de 68°, une transformation spontanée ayant pris naissance, mais une nouvelle mesure magnétique immédiatement effectuée nous a conduit à la susceptibilité moléculaire habituelle de l'acide 68° et la valeur 83,2 ne semble donc pouvoir être attribuée qu'à l'acide 42°.

Résultats obtenus.

	K	K_c	ε %
Acide trans-cinnamique α . .	78,2	84,7	8,0
Acide trans-cinnamique β . .	79,0	84,7	7,2
Acide cis-cinnamique 68° . .	77,6	84,7	9,2
Acide cis-cinnamique 58° . .	77,9	84,7	8,7
Acide cis-cinnamique 42° . .	83,2	84,7	1,8
Acide benzalmalonique. . .	97,5	96,3	1,2
Chalcone 57°.	125,7	125,2	0,0

K = susceptibilité moléculaire mesurée
K_c = susceptibilité moléculaire calculée par la systématique de Pascal
} au facteur -10^{-6} près.

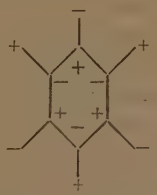
$$\varepsilon = 100\,\frac{K_c - K}{K}.$$

Discussion des résultats spectraux obtenus.

L'interprétation des spectres de vibration consiste en premier lieu à trouver les correspondances entre les vibrations normales des molécules étudiées et les diverses fréquences observées tant en absorption qu'en diffusion. Les molécules envisagées ici sont déjà suffisamment complexes et la détermination exacte de leurs vibrations normales est difficile. Heureusement, par suite de l'invariance approximative de nombreuses forces de liaison, certaines fréquences sont assez constantes et apparaissent en première approximation comme caractéristiques de certaines liaisons ou de certains groupes d'atomes (39). La méthode de comparaison que nous allons employer permet alors d'attribuer un grand nombre de fréquences à des vibrations intéressant un nombre d'atomes assez restreint.

Fréquences caractéristiques de certains groupes d'atomes. Spectre d'absorption infrarouge. — 1) Tous les composés étudiés présentent une forte bande d'absorption vers 670 cm^{-1}. Cette bande est commune à tous les dérivés du benzène et elle est généralement attribuée à une vibration gauche de symétrie sénaire ou de symétrie ternaire :

ou :



(47)

2) On trouve régulièrement entre 670 et 700 cm^{-1} une et assez souvent deux autres bandes fortes. Il nous semble que l'une d'entre elles doit pouvoir être attribuée en première approximation à une vibration de valence entre le noyau benzénique considéré dans son ensemble d'une part et le substituant d'autre part :

$$C_6H_5 \rightleftarrows X.$$

Suivant la masse du substituant X et la force de rappel, cette fréquence varie de 650 cm^{-1} (substituant très lourd comme l'iode par exemple) à 800 cm^{-1} (substituant léger tel le fluor) (47). Cette vibration donne généralement lieu à une raie Raman faible : des coïnci-

dences s'observent entre Raman et infrarouge pour l'acide phénylpropiolique, l'acide benzalmalonique et la benzylacétophénone.

3) Nous trouvons d'une manière constante vers 750 cm^{-1} une bande d'absorption forte commune à tous les dérivés monosubstitués du benzène, peut-être attribuable à la vibration gauche :

(45, 47)

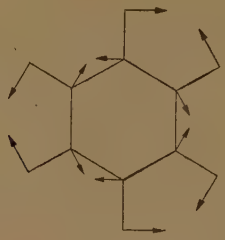
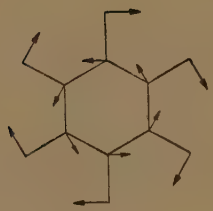
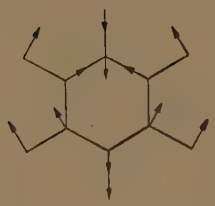
Cette bande manque toutefois pour le dibromure de chalcone α, à moins qu'elle ne se trouve déplacée dans ce cas vers 720 cm^{-1}.

4) Entre 830 et 870 cm^{-1} environ, on constate la présence d'une bande forte commune à tous les dérivés éthyléniques et qui semble bien caractériser dans cette région du spectre la présence du groupement C=C. Malgré un déplacement notable vers les grandes longueurs d'onde, cette fréquence nous paraît devoir être rapprochée des bandes déjà signalées par Lambert et Lecomte entre 900 et 1 000 cm^{-1} environ (49) et considérées par ces auteurs comme provoquées par la présence de la liaison éthylénique.

5) Les acides étudiés possèdent une forte bande d'absorption entre 915 et 940 cm^{-1} (à l'exception de l'acide cis-cinnamique « 42° » pour lequel la bande en question est très faible). Cette fréquence, commune à tous les composés organiques à fonction carboxyle (15) est généralement attribuée à une vibration de déformation du pont carboxylique.

6) Pour les quatre cétones étudiées, on rencontre une fréquence commune à tous les composés comportant un groupement phénacyle et se situant entre 970 et 1 000 cm^{-1} environ.

7) Entre 1 300 et 1 500 cm^{-1}, les spectres infrarouges obtenus présentent un assez grand nombre de bandes d'absorption. La plupart de celles-ci sont dues au noyau benzénique qui possède dans cette région les quatre fréquences suivantes (16), toutes actives dans l'infrarouge pour les dérivés monosubstitués :

Notation (suivant Wilson)	Mode de vibration	Zone d'absorption
15		1 305 à 1 345 cm^{-1}
3		1 375 à 1 400 cm^{-1}
19*a*		1 435 à 1 475 cm^{-1}
8*b*		1 465 à 1 500 cm^{-1}

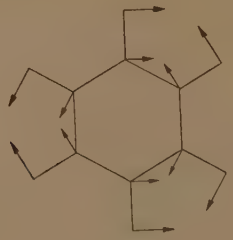
8) Nous trouvons pour le benzoylphénylacétylène (1 585 cm^{-1}), les chalcones « 57° » et « 49° » (1 587 cm^{-1}) et la benzylacétophénone (1 612 cm^{-1}) une bande dont l'apparition semble liée à la présence de la fonction cétone dans la molécule. D'après Lecomte (46), les cétones aromatiques présentent généralement une bande d'absorption vers

6,35 μ (1 575 cm^{-1}). Cette bande est toutefois absente pour le dibromure de chalcone α, à moins qu'elle ne soit passée inaperçue car nous ne devons pas oublier que cette région est voisine de la zone où l'on se trouve gêné par l'absorption de la vapeur d'eau.

9) Entre 1 610 et 1 675 cm^{-1} environ se situe la fréquence de valence de la double liaison éthylénique, assez largement variable avec les substituants attachés aux carbones intéressés : notamment, les groupements insaturés conjugués avec la double liaison ont pour effet général de diminuer cette fréquence de valence par suite de l'affaiblissement de la force de rappel. Pour les composés éthyléniques étudiés, l'absorption a lieu en moyenne vers 1 650 cm^{-1} sauf pour les deux chalcones pour lesquelles l'abaissement de fréquence est très important (1 618 cm^{-1}).

10) La vibration de valence de la fonction cétone se situe vers 1 710 cm^{-1} pour les composés aliphatiques saturés et se déplace vers les faibles fréquences (jusque vers 1 650 cm^{-1}) lorsque le carbonyle est conjugué avec des radicaux insaturés. Le plus fort déplacement s'observe ici pour le benzoylphénylacétylène (1 656 cm^{-1}) puis viennent les deux chalcones (1 675 cm^{-1}) tandis que les fréquences de la benzylacétophénone et du dibromure de chalcone α (seule subsiste alors la conjugaison avec le noyau benzénique) se placent normalement vers 1 700 cm^{-1}.

Le benzoylphénylacétylène présente bien également une autre bande d'absorption à 1706 cm^{-1} mais de plus faible intensité et la comparaison avec le Raman montre qu'il ne peut s'agir là de la fréquence C = O. Cette fréquence est peut-être due à la vibration du noyau benzénique (14 suivant Wilson) que l'on rencontre entre 1 650 et 1 720 cm^{-1}

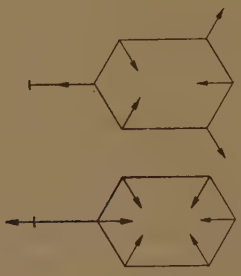


chez les dérivés monosubstitués du benzène (16) et qui doit vraisemblablement être masquée pour les autres composés étudiés par les fortes bandes d'absorption existant dans cette région.

11) La présence de la fonction carboxyle entraîne l'apparition d'une forte bande d'absorption vers 1 700 cm^{-1} que nous constatons ici très régulièrement chez tous les acides étudiés.

12) Enfin, l'acide phénylpropiolique et le benzoylphénylacétylène présentent tous deux la bande d'absorption caractéristique de la fréquence de valence de la triple liaison, située vers 2 200 cm^{-1}.

Spectre Raman. — 1) Tous les composés étudiés présentent une ou deux raies assez fortes vers 1 000 cm^{-1}. Celles-ci se retrouvent chez



tous les dérivés monosubstitués du benzène et correspondent, d'après Kohlrausch, aux deux vibrations ω_3 et ω_{11} (B_{1u} et A_{1g} en notation de Placzek).

2) Une très forte raie caractéristique du noyau benzénique, dérivant de l'une des vibrations dégénérées E_g^+ du benzène, se situe d'une manière constante à 1 600 cm^{-1}.

3) Les sept composés éthyléniques présentent une très forte raie se déplaçant suivant le cas de 1 612 à 1 660 cm^{-1} et qui semble bien caractéristique de la double liaison.

4) La vibration de valence de la fonction cétone apparaît à 1 640 cm^{-1} pour le benzoylphénylacétylène et à 1 675 cm^{-1} pour la benzylacétophénone. Seule une raie d'intensité très faible à 1 668 cm^{-1} se situe dans cette région pour la chalcone.

5) Les vibrations de valence $C \equiv C$ donnent lieu pour les deux acétyléniques à des raies assez fortes vers 2 200 cm^{-1}.

Points particuliers de l'interprétation des spectres de vibration. Comparaison générale des spectres des variétés polymorphiques. — a) *Acides trans-cinnamiques.* — Aucune différence notable ne peut être constatée entre les deux variétés cristallines α et β, tant dans le

Raman que dans l'infrarouge. Seules, quelques vibrations toujours faibles et le plus souvent douteuses se manifestent pour l'une des deux variétés seulement. Le dimorphisme de l'acide trans-cinnamique ne peut cependant pas faire de doute : les deux sortes de cristaux se reconnaissent facilement et les spectres de diffraction X montrent bien que la maille cristalline n'est pas la même dans les deux cas. Nous avons vu que deux structures privilégiées sont prévisibles pour cet acide trans ; cependant, l'identité des spectres de vibration des deux variétés cristallines nous conduit plutôt à penser à une même structure moléculaire. Si les deux structures dimères, cis et trans par rapport au pont carboxylique, constituaient respectivement l'élément de base de chacun des deux réseaux cristallins, le changement de symétrie (C_s pour la première structure et C_{2h} pour la seconde) entraînerait vraisemblablement de plus grandes différences spectrales, tout au moins en ce qui concerne les intensités relatives des bandes d'absorption et des raies Raman. Le dimorphisme de l'acide trans-cinnamique nous paraît ainsi devoir rentrer dans le cadre du pur polymorphisme physique avec identité complète des molécules constituantes.

b) *Acides cis-cinnamiques.* — Contrairement à ce qui se passe pour l'acide trans, les trois variétés de l'acide cis présentent des différences très nettes et assez nombreuses, à tel point que la seule vue de certaines parties du spectre permet même sans aucune hésitation l'identification de la variété étudiée.

Dans l'infrarouge, nous notons tout d'abord vers 750 cm^{-1} une bande d'absorption de l'acide 58° qui se dédouble (différemment d'ailleurs) pour les acides 68° et 42°. Vers 880 et 1 170 cm^{-1} l'acide 42° présente deux bandes très nettes qui sont totalement absentes chez les deux autres variétés. Entre 920 et 940 cm^{-1}, les différences deviennent considérables : tandis que les acides 68° et 58° ont tous deux une très forte bande d'absorption (avec en plus une importante diminution de fréquence de 20 cm^{-1} environ pour l'acide 58° si on le compare à l'acide 68°), l'acide 42° ne présente dans cette région qu'une absorption très faible et à peine marquée vers 922 cm^{-1}. Nous constatons enfin pour l'acide 58° un dédoublement bien caractérisé des deux bandes d'absorption situées vers 1 400 et 1 450 cm^{-1}.

Dans le Raman, nous noterons principalement des variations de l'intensité relative des deux raies présentes vers 1 000 cm^{-1} suivant la variété cristalline, et surtout un déplacement considérable (de 20 à 30 cm^{-1}) pour l'acide 42° de la raie située vers 1 650 cm^{-1}.

c) *Chalcones.* — Dans la région restreinte où nous avons eu la chance de pouvoir enregistrer le spectre infrarouge de la chalcone « 49° », les spectres des deux variétés « 57° » et « 49° » s'avèrent complètement identiques.

Etude particulière des fréquences C = O et C = C. — D'une manière générale, la position de la fréquence de valence C = O est assez largement variable et on la trouve dans le Raman et l'infrarouge de 1 650 à 1 720 cm^{-1} environ suivant les composés. Dans les acides, cette fréquence caractéristique du carbonyle se tient également vers 1 700 cm^{-1} pour le monomère, mais dans un solvant respectant le pont carboxylique (ou encore à l'état solide), la dimérisation donne naissance à deux nouvelles vibrations dérivées de la précédente, l'une antisymétrique et active dans l'infrarouge vers 1 700 cm^{-1}, l'autre symétrique et active dans le Raman, se situant vers 1 650-1 670 cm^{-1}. D'autre part, la fréquence de valence de la double liaison éthylénique se place entre 1 620 et 1 675 cm^{-1}.

D'après ces données, rien d'anormal n'apparaît dans les spectres d'absorption mesurés. Dans le Raman par contre, nous devrions toujours trouver entre 1 620 et 1 720 cm^{-1} deux raies fortes pour les acides et cétones éthyléniques, et une raie forte pour les autres composés. Or, nous constatons dans cette région une absence totale de diffusion pour l'acide phénylpropiolique et la présence d'une raie seulement pour les acides trans-cinnamiques α et β ainsi que pour les acides cis 68° et 58° ; pour l'acide cis-cinamique 42°, l'acide benzalmalonique et la chalcone 57°, on trouve bien deux fréquences distinctes mais l'une d'entre elles est d'intensité extrêmement faible ce qui ne paraît pas plus facilement explicable.

Des anomalies analogues avaient déjà été entrevues par Kohlrausch et ses collaborateurs (13, 47 et 48). Ceux-ci n'avaient pu également trouver dans le Raman de raie C = O pour l'acide phénylpropiolique dissous dans le chloroforme ; pour l'acide trans-cinnamique dissous, ils n'ont observé qu'une seule raie (1 628 cm^{-1}) de même que pour les acides crotonique (1 652 cm^{-1}) et isocrotonique (1 645 cm^{-1}), β-chlorocrotonique (1 644 cm^{-1}) et β-chloroisocrotonique (1 631 cm^{-1}). Aucune explication n'est donnée pour l'acide phénylpropiolique ; pour les acides éthyléniques, Kohlrausch admet la possibilité d'une coïncidence fortuite des deux fréquences et il écrit notamment : « dans les acides crotonique et isocrotonique, on ne trouve pas de fréquence C = O ; on ne peut trancher entre le fait de savoir si elle manque réellement ou si elle tombe exactement à la même place que la fréquence C = C ». Cette hypothèse de Kohlrausch nous paraît aujourd'hui peu satisfaisante ; il faudrait en effet admettre pour tous ces acides α-éthyléniques une coïncidence qui se produirait d'une manière constante malgré les notables déplacements subis par la fréquence éthylénique (de 1 628 à 1 661 cm^{-1} suivant les corps). Enfin, cette absence de la fréquence C = O n'est toutefois pas un phénomène présenté d'une manière absolument générale par les acides α-éthyléniques ; c'est ainsi que l'acide acrylique donne deux raies Raman distinctes (1 638 et 1 659 cm^{-1}) (3). La chalcone a été aussi mesurée par Kohlrausch

et lui a donné deux raies à 1 613 et 1 668 cm^{-1}. Malgré la faible intensité de la raie à 1 668 cm^{-1}, Kohlrausch attribue cette dernière à la vibration de valence C = O.

Il apparaît donc nettement que certains composés carbonylés présentent dans le Raman une intensité particulièrement faible de la vibration de valence C = O ; cette fréquence disparaît même parfois totalement et cette anomalie n'a pas encore été expliquée. Pour un composé comme la chalcone, on pourrait se demander si la solution du problème ne résiderait pas dans la formation d'une liaison hydrogène par l'intermédiaire du carbonyle qui doit y être particulièrement apte. Il ne peut s'agir en tout cas d'une liaison intermoléculaire car la chalcone est monomère dans le benzène (ainsi que nous l'a montré très nettement la cryoscopie dans ce solvant) et le spectre Raman de la solution benzénique n'est pas meilleur en ce qui concerne la fréquence C = O.

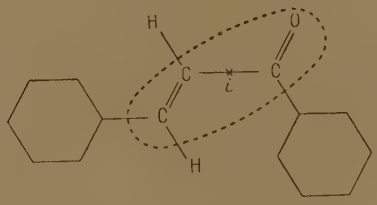
La validité de nos raisonnements sur des vibrations de groupements aussi simples que C = O et C = C pourrait plus vraisemblablement être mise en cause. Il n'est possible de conserver une telle approximation que lorsque ces deux fréquences ne sont pas trop proches, à moins qu'elles ne soient pas de même symétrie (39). Dans le cas contraire, une interaction prendrait naissance entre les deux vibrations et par suite de cette sorte de résonance, il y aurait augmentation de la séparation des niveaux énergétiques en même temps que les deux nouvelles vibrations résultantes ne pourraient plus être attribuées séparément aux deux groupements C = O et C = C.

Or, l'examen de l'ensemble des spectres Raman connus des carbures monoéthyléniques et des cétones (57) nous permet de classer comme suit les fréquences de valence C = C et C = O (à l'exception des tous premiers termes de chaque série qui s'écartent de quelques cm^{-1} des nombres donnés) :

Type de carbure ou de cétone	$RCH=CH_2$	$RCH=CHR'$ (trans)	$RCH=CHR'$ (cis)	$R-CO-R'$
Fréquence C = C ou C = O : R et R' aliphatiques	1 642 ± 1 cm^{-1}	1 674 ± 1 cm^{-1}	1 658 ± 1 cm^{-1}	1 710 ± 1 cm^{-1}
Fréquence C = C ou C = O : R = C_6H_5 et R' aliphatique	1 636 cm^{-1}	1 665 cm^{-1}	1 642 cm^{-1}	1 678 cm^{-1}
Diminution de fréquence due à la conjugaison	6 cm^{-1}	9 cm^{-1}	16 cm^{-1}	32 cm^{-1}

Ce tableau nous montre que la vibration C = O est plus sensible à la conjugaison (diminution de fréquence beaucoup plus importante)

que la vibration C = C. Dans un composé très conjugué, ces deux fréquences arriveraient sans doute à se rejoindre si leur individualité pouvait se conserver, mais dans de telles conditions, il naît une interaction qui doit créer pour la chalcone une véritable symétrie mécanique locale, la symétrie électrique ne pouvant être toutefois réalisée par suite de la polarité importante de l'oxygène. Si nous considérons la structure la moins encombrée stériquement de la chalcone trans,



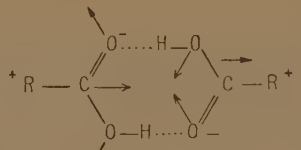
l'ensemble C = C — C = O possédera en première approximation deux vibrations, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au point *i*. S'il s'agissait d'un véritable groupement symétrique du type C = C — C = C, il y aurait en pratique exclusion mutuelle du Raman et de l'infrarouge (vibration antisymétrique active dans l'infrarouge et vibration symétrique active dans le Raman). Ici, étant donné la polarité de l'oxygène, toute vibration entraînant un déplacement de cet atome restera active dans l'infrarouge par suite de la variation du moment dipolaire. Par contre, au cours de la vibration antisymétrique, l'ellipsoïde des réfractivités se déplace vraisemblablement sans déformation sensible, ce qui pourrait expliquer l'inactivité ou la faible activité de cette fréquence dans le Raman.

Si l'hypothèse que nous venons de proposer est acceptable pour la chalcone, des raisonnements du même ordre doivent pouvoir se faire pour les acides cinnamiques, mais les interactions entre vibrations seraient encore plus complexes et dépendraient également de la symétrie des dimères (groupes de symétrie C_1, C_2 ou C_i suivant les structures). Le changement de position de la raie Raman vers 1 650 cm^{-1} pour l'acide cis 42° proviendrait alors vraisemblablement d'un changement de symétrie moléculaire. On doit encore noter que cette raie ne coïncide pas avec la bande d'absorption infrarouge existant dans la même région du spectre : la position de la bande infrarouge est assez constante pour les trois acides cis (de 1 647 à 1 660 cm^{-1}) ; la raie Raman lui est inférieure de 15 à 20 cm^{-1} pour les acides 68° et 58° ; elle lui est supérieure au contraire de 10 cm^{-1} pour l'acide 42°.

Les raisonnements que nous venons de faire ne permettent cependant pas d'expliquer l'absence de la fréquence C = O du spectre Raman de l'acide phénylpropiolique et c'est là une grave objection.

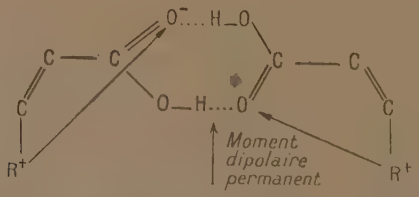
Il est également curieux de noter que cet acide phénylpropiolique présente aux environs de 2 200 cm^{-1} (région de la vibration de valence $C \equiv C$) deux raies Raman fortes et non une seule. Sans doute s'agit-il là toutefois d'une résonance de Fermi avec une fréquence harmonique ou de combinaison, l'écart des deux fréquences observées (36 cm^{-1}) étant assez faible pour justifier un telle hypothèse.

Absorption infrarouge vers 920 cm^{-1} pour l'acide cis-cinnamique 42°. — Il nous reste encore à examiner les raisons de la faible intensité de l'absorption infrarouge à 922 cm^{-1} pour l'acide cis-cinnamique « 42° ». Cette fréquence que l'on rencontre d'une manière générale dans le spectre d'absorption de tous les acides organiques, correspond à une vibration antisymétrique de déformation du pont carboxylique, du type :



Les acides organiques dimères ont en général un centre de symétrie qui rend nul le moment dipolaire permanent. Au cours de la vibration ci-dessus, il se crée visiblement un moment induit assez important d'où l'activité de la fréquence dans l'infrarouge.

Dans le cas particulier des acides α-éthyléniques où il y a tendance à la coplanéité, il ne doit plus en être de même pour les structures privilégiées cis par rapport au pont carboxylique. La disparition du centre de symétrie et la disposition des charges électriques créent un moment dipolaire permanent mais qui variera par contre beaucoup moins au cours de la vibration considérée, d'où la possibilité d'une absorption infrarouge bien plus faible.



Ces considérations nous conduisent à penser que la maille cristalline de l'acide 42° est constituée par des molécules possédant la structure cis par rapport au pont carboxylique, les autres variétés cristallines de l'acide cinnamique ayant vraisemblablement au contraire des structures trans.

CONCLUSIONS

L'étude générale que nous venons d'effectuer pour essayer de déterminer l'origine du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones nous a permis d'apporter à divers problèmes certaines précisions que nous résumons dans les conclusions suivantes :

1) Les méthodes d'approximation généralement utilisées à l'heure actuelle en chimie théorique pour aborder les problèmes de structure moléculaire des composés conjugués sont encore loin d'être parfaites. Nous avons insisté particulièrement sur les difficultés qui se présentent au cours de l'étude des composés non plans et nous espérons que nos observations faciliteront les recherches ultérieures sur ce sujet.

2) Malgré les difficultés précédentes, en effectuant les corrections nécessaires et en tirant parti de certaines remarques d'origine expérimentale, nous avons pu tenir compte des torsions possibles de valence à l'aide d'une méthode simple et sans doute provisoire mais qui nous a toutefois permis de préciser les relations entre l'encombrement stérique et le spectre ultraviolet, avec une application possible à l'interprétation des spectres d'absorption de nombreux composés.

3) Notre étude théorique nous a également permis de montrer que chacun des isomères des acides cinnamiques et des chalcones présente un certain nombre de structures privilégiées tautomères dont le rôle est certainement important au cours de la formation des diverses variétés cristallines polymorphes.

4) La comparaison des spectres de vibration des diverses variétés cristallines de l'acide cinnamique nous a donné les résultats suivants :

a) Les spectres Raman et infrarouge des deux variétés α et β de l'acide trans-cinnamique (dont le dimorphisme a été confirmé par les spectres de diffraction X) sont pratiquement identiques, ce qui nous incline à admettre une origine purement physique pour ce dimorphisme.

b) Par contre, les nombreuses différences existant entre les spectres des trois variétés « 68°, 58° et 42° » de l'acide cis-cinnamique ne paraissent pas toutes interprétables par des modes divers d'empilement des molécules dans la maille cristalline. L'origine du polymorphisme doit être ici chimique, et la variation de la constante magnétique moléculaire de l'acide 42° aide à conclure dans ce sens. La symétrie variable des différents dimères par rapport au pont carboxylique pourrait bien être à l'origine des modifications spectrales observées.

c) Les spectres infrarouges des solutions de l'acide cis, identiques quelle que soit la variété dissoute, sont en parfait accord avec l'hypo-

thèse de la tautomérie des structures privilégiées à la température ordinaire. D'après l'allure des bandes d'absorption, la structure moléculaire présente dans la variété cristalline « 58° » prédomine à l'état dissous sur les autres structures possibles.

5) L'étude physique comparée des diverses variétés cristallines de chalcone s'avère particulièrement délicate. Nous n'avons constaté aucune différence entre les deux variétés « 57° » et « 49° » dont nous avons enregistré les spectres infrarouges entre 4,5 et 8,2 μ. Nos tentatives de préparation chimique de la cis-chalcone sont restées aussi infructueuses que celles de Dufraisse (17) en 1922.

6) Presque tous les corps insaturés que nous avons étudiés (à l'exception du benzoylphénylacétylène) présentent constamment une anomalie dans le Raman en ce qui concerne la fréquence attribuable en première approximation à la vibration de valence C = O qui est absente ou de très faible intensité. Nous avons suggéré quelques hypothèses susceptibles d'expliquer ce phénomène dans une certaine mesure pour la chalcone et les acides cinnamiques ; le problème de l'acide phénylpropiolique reste cependant sans aucune solution satisfaisante.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne et au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous remercions très vivement MM. les Professeurs L. de Broglie et P. Ramart-Lucas d'avoir accepté de faire partie de notre jury de thèse et de l'intérêt qu'ils ont bien voulu prendre à notre travail.

Nous remercions également le Centre National de la Recherche Scientifique de nous avoir aidé matériellement pour mener à bien cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Biilmann. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 182.
(2) E. Biilmann. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 1443.
(3) M. Bourguel et L. Piaux. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1958.
(4) L. Brillouin. — *La méthode du champ self-consistent*, Paris, 1933, Hermann édit.
(5) L. Brillouin. — *Les champs self-consistents de Hartree et de Fock*, Paris, 1934, Hermann édit.
(6) C. A. Coulson. — *Proc. roy. Soc. A.*, 1938, **164**, 383.
(7) C. A. Coulson. — *Proc. roy. Soc. Edimbourgh*, 1941, **61**, 115.
(8) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz. — *Sitzungsberichte*, Abt. IIa, 1931, **140**, 353.
(9) A. W. K. De Jong. — *Proc. Amsterdam*, 1918, **20**, 1230.

(10) A. W. K. De Jong. — *Proc. Amsterdam*, 1920, **22**, 497.
(11) A. W. K. De Jong. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, **48**, 1092.
(12) A. W. K. De Jong. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1930, **49**, 216.
(13) A. W. K. De Jong. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1932, **51**, 397.
(14) A. W. K. De Jong. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1932, **51**, 695.
(15) R. Delaby et J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 1007.
(16) A. Depaigne-Delay et J. Lecomte. — *J. Physique*, 1946, **7**, 38.
(17) Ch. Dufraisse. — *Ann. Chim.*, 1922 [9], **17**, 133.
(18) Ch. Dufraisse et A. Gillet. — *Ann. Chim.*, 1926 [10], **6**, 295.
(19) L. Ebert et G. Kortum. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1931, **64**, 342.
(20) F. Eisenlohr et W. Hass. — *Z. phys. Chem. A.*, 1935, **173**, 249.
(21) F. Eisenlohr et A. Metzner. — *Z. phys. Chem. A.*, 1937, **178**, 339.
(22) F. Eisenlohr et A. Metzner. — *Z. phys. Chem. A.*, 1937, **178**, 350.
(23) E. Erlenmeyer sen. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1890, **23**, 3130.
(24) E. Erlenmeyer sen. — *Ann.*, 1895, **287**, 1.
(25) E. Erlenmeyer jun. et C. Barkow. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1906, **39**, 1570.
(26) E. Erlenmeyer jun. et C. Barkow. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, **40**, 653.
(27) E. Erlenmeyer jun. — *Biochem. Z.*, 1919, **97**, 198.
(28) H. Eyring, J. Walter et G. E. Kimball. — *Quantum Chemistry*, New-York, 1944, Wiley and Sons édit.
(29) A. Gillet. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1924, **33**, 377.
(30) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 645.
(31) J. Guy. — *C. R.*, 1946, **223**, 85.
(32) J. Guy. — *C. R.*, 1946, **223**, 148.
(33) J. Guy. — *C. R.*, 1946, **223**, 670.
(34) J. Guy. — *C. R.*, 1946, **223**, 798.
(35) J. Guy. — *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 469.
(36) J. Guy. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 731.
(37) J. Guy. — Bases théoriques et conditions de la mésomérie, Paris, 1947. Editions de la *Revue d'optique*.
(38) R. C. Herman et R. Hofstadter. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 534.
(39) G. Herzberg. — *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, New-York, 1945, Van Nostrand édit.
(40) Janetzsky. — *Oesterreichischer Chemiker Zeitung*, 1941, **44**, 241.
(41) J. Karle et L. O. Brockway. — *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 574.
(42) K. W. F. Kohlrausch. — *Der Smekal-Raman Effekt*, Berlin, 1931, Springer édit.
(43) K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz. — *Sitzungsberichte*, Abt. II*b*, 1934, **143**, 288.
(44) P. Lambert et J. Lecomte. — *Ann. Comb. liq.*, 1931, 1001.
(45) P. Lambert et J. Lecomte. — *C. R.*, 1932, **194**, 77.
(46) J. Lecomte. — *C. R.*, 1925, **180**, 1481.
(47) J. Lecomte. — *J. Physique*, 1937, **8**, 489.
(48) K. J. W. Le Fevre. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1037.
(49) O. Lehmann. — *Zeitschrift für Kristallographie*, 1885, **10**, 329.
(50) C. Liebermann. — *Ber. dtsch. chem. Ges*, 1890, **23**, 141.
(51) C. Liebermann. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1890, **23**, 2510.
(52) C. Liebermann. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, **36**, 176.

(53) C. Liebermann et H. Trucksass. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 4659.
(54) C. Liebermann et H. Trucksass. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, **43**, 411.
(55) A. London. — *J. Chem. Physics*, 1945, **13**, 396.
(56) A. Mc Kenzie et A. G. Mitchell. — *Biochem. Z.*, 1930, **221**, 1.
(57) M. Magat. — *Effet Raman. Tables de constantes et données numériques*, Paris, 1937, Hermann édit.
(58) J. Meyer et W. Pfaff. — *Z. anorg. Chem.*, 1935, **222**, 382.
(59) A. Michael. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, **34**, 3640.
(60) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 121.
(61) *Organic Syntheses*, New-York, 1946, Wiley and Sons édit.
(62) P. Othmer. — *Z. anorg. Chem.*, 1915, **91**, 209.
(63) A. Pacault. — *Ann. Chim.*, 1946, 527.
(64) A. Pacault et J. Guy. — *C. R.*, 1948, **226**, 723.
(65) L. Pauling. — *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 1367.
(66) L. Pauling. — *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 2680.
(67) L. Pauling. — *J. chem. Physics*, 1933, **1**, 280.
(68) L. Pauling. — *The nature of the chemical bond*, New-York, 1945, Cornell University Press.
(69) L. Pauling et L. O. Brockway. — *Proc. nat. Acad. Sci. Washington*, 1934, **20**, 336.
(70) L. Pauling et E. B. Wilson. — *Introduction to quantum mechanics*, New-York, 1935, Mc Graw Hill Book Co édit.
(71) W. G. Penney. — *Proc. phys. Soc.*, 1934, **46**, 333.
(72) K. Schaum. — *Ann.*, 1928, **462**, 194.
(73) A. Smakula et A. Wassermann. — *Z. phys. Chem. A.*, 1931, **155**, 353.
(74) H. Stobbe. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 2739.
(75) H. Stobbe et C. Schonburg. — *Ann.*, 1914, **402**, 187.
(76) R. Stoermer. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 4865.
(77) R. Stoermer. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 637.
(78) R. Stoermer et P. Heymann. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1912, **45**, 3099.
(79) Stuart. — *Molekülstruktur*, Berlin, 1934, Springer édit.
(80) J. Timmermanns. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 65.
(81) C. Weygand. — *Ann.*, 1929, **472**, 143.
(82) C. Weygand. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, **62**, 2603.
(83) C. Weygand, E. Bauer et H. Hennig. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, **62**, 562.
(84) C. Weygand et H. Baumgartel. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1932, **65**, 693.
(85) G. W. Wheland. — *The theory of resonance*, New-York, 1944, Wiley and Sons édit.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	2
PREMIÈRE PARTIE. — *Etude et classification des travaux antérieurs*	4
Historique des acides cinnamiques	4
Historique des chalcones	7
Théories proposées pour expliquer le « polymorphisme » des acides cinnamiques et des chalcones	8
DEUXIÈME PARTIE. — *Etude théorique des acides cinnamiques et des chalcones*	15
La position du problème en mécanique ondulatoire	16
Etude de la mésomérie	19
La méthode des orbitales moléculaires	25
L'encombrement stérique et l'inhibition de la mésomérie	30
La liaison hydrogène	31
Discussion des structures possibles des acides cinnamiques et des chalcones	33
TROISIÈME PARTIE. — *Etude expérimentale des acides cinnamiques et des chalcones.*	40
Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman	40
Susceptibilités magnétiques	42
Discussion des résultats spectraux obtenus.	43
CONCLUSIONS	53
BIBLIOGRAPHIE	54

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structure de la vitamine A.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 30 mai 1948.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1074, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2048. — 11-1949.